



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA SLITINY S VYSOKOU ENTROPIÍ CESTOU
MECHANICKÉHO LEGOVÁNÍ**

HIGH ENTROPY ALLOY PREPARATION BY MEANS OF MECHANICAL ALLOYING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Štěpán Gamanov

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Igor Moravčík, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Štěpán Gamanov**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Igor Moravčík, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Příprava slitiny s vysokou entropií cestou mechanického legování

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V poslední dekádě intenzivně zkoumány slitiny s vysokou entropií typických tvorbou struktury, u které nelze specifikovat dominantní prvek slitiny. Slitina je tvořena třemi a více prvky zastoupenými v přibližně srovnatelné atomární koncentraci. Ve většině případů jsou tyto slitiny připravovány postupy běžné metalurgie. Použití práškové metalurgie pro jejich přípravu může přinést nové speciální vlastnosti, které nelze získat standardními postupy. Student se detailně seznámí s procesy práškové metalurgie, postupy mechanického mletí a technologií zhutňování prášků za působení tlaku (spark plasma sintering). Vybranou slitinu připraví a následně bude charakterizovat.

Cíle diplomové práce:

- Vybrat vhodnou slitinu s vysokou entropií jako základ pro další experimenty.
- Vyhodnotit vliv parametrů mechanického mletí na vlastnosti připravených prášků.
- Kompaktace vybraných prášků metodou SPS.
- Charakterizace bulk materiálů s pomocí XRD a SEM.

Seznam doporučené literatury:

ZHANG, Y., T. T. ZUO, Z. TANG, M. C. GAO, K. A. DAHMEN, P. K. LIAW and Z. P. LU. Microstructures and properties of high-entropy alloys. Progress in Materials Science [online]. 2014, 61, 1-93 [cit. 2018-11-08]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001. ISSN 00796425. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642513000789>

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science [online]. 2001, 46(1-2), 1-184 [cit. 2018-11-08]. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000109>

SAHEB, N., Z. IQBAL, A. KHALIL, A. S. HAKEEM, N. AL AQEELI, T. LAOUI, A. AL-QUTUB and R. KIRCHNER. Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review. Journal of Nanomaterials [online]. 2012, 2012, 1-13 [cit. 2018-11-08]. DOI: 10.1155/2012/983470. ISSN 1687-4110. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/983470/>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá slitinami s vysokou entropií. V teoretické části je vysvětleno co jsou slitiny s vysokou entropií, čím jsou odlišné od konvenčních slitin, na základě jakých předpokladů je navrhováno jejich chemické složení a jaký nabízejí potenciál. Práce se také věnuje mechanickému legování a slinovací metodě SPS. V experimentální části je pak popsán postup přípravy tří slitin s vysokou entropií, které obsahují poměrově totožné množství Co, Cr, Fe, Ni a mění se množství Ti. Slitiny byly připraveny mechanickým legováním a slinuty metodou SPS. Podstatnou částí této práce je charakterizace těchto tří slitin metodami EDS a XRD, doplněná měřením tvrdosti a provedením tahových zkoušek.

Klíčová slova

vysoká entropie, slitina, mechanické legování, SPS

Abstract

This thesis deals with topic of high entropy alloys. The teoretical part explains what are high entropy alloys, how are they different from conventional alloys, how is their chemical composition proposed and what potencial these alloys have. The experimental part describes procedures of preparation of three high entropy alloys witch consists of Co, Cr, Fe, Ni and Ti, where the concentration of all elements except Ti remains the same. These alloys were prepared via mechanical alloying and sintered by SPS process. Crucial part of this thesis is characterization of these three alloys with EDS and XRD supported by hardness measuring and tensile tests.

Key words

high entropy, alloy, mechanical alloying, SPS

Bibliografická citace

Citace tištěné práce:

GAMANOV, Štěpán. Příprava slitiny s vysokou entropií cestou mechanického legování. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117611>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Igor Moravčík.

Citace elektronického zdroje:

GAMANOV, Štěpán. Příprava slitiny s vysokou entropií cestou mechanického legování [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117611>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Igor Moravčík.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci na téma "Příprava slitiny s vysokou entropií cestou mechanického legování" vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

..... května 2019

.....

Bc. Štěpán Gamanov

Poděkování

Největší poděkování náleží mé mámě, která ve mě vždy věří a podporuje mě. Za podporu bych chtěl poděkovat také celé své rodině. Velmi rád bych také poděkoval svému vedoucímu, panu Moravčíkovi, za jeho ochotný přístup a trpělivost.

Další velké poděkování patří lidem, kteří mi vždy ochotně pomáhali s přípravou a analýzou vzorků pro tuto diplomovou práci, je to hlavně pan Čupera, Holzer, Zapletal a paní Gouvêa.

Obsah

1 Úvod	7
1.1 Motivace pro studium HEA	7
1.2 Značení HEA	9
1.3 Cantorova slitina a Gibbsův zákon fází	9
1.4 Původ názvu slitin s vysokou entropií	11
1.5 Definice HEA	11
2 Základní faktory ovlivňující strukturu a vlastnosti HEA.....	13
2.1 Vliv vysoké entropie	13
2.2 Vliv deformace mřížky	14
2.3 Vliv pomalé difuze.....	16
2.4 Predikce struktury HEA	19
3 Možnosti výroby HEA.....	19
4 Vlastnosti HEA.....	21
4.1 Tvrdost	21
4.2 Vlastnosti za zvýšených teplot	22
4.3 Vlastnosti za snížených teplot	24
5 Experimentální výrobní metody	26
5.1 Mechanické legování	26
5.1.1 Mechanismus spojování částic.....	27
5.1.2 Technologické parametry mechanického legování.....	29
5.2 Spark Plasma Sintering (SPS)	31
5.2.1 Vliv rychlosti ohřevu a Joulovo teplo	32
5.2.2 Vliv elektrického pole	33
5.2.3 Vliv aplikovaného tlaku	34
5.2.4 Vliv plazmatu a pulsujícího proudu	35
6 Experimentální část	36
6.1 Příprava a analýza prášku.....	36
6.1.1 Měření velikosti částic	38
6.1.2 EDS analýza práškových částic	41
6.2 Příprava a analýza slinutých vzorků	44
6.2.1 Měření porozity.....	44
6.2.2 Měření velikosti zrna.....	46

6.2.3 EDS analýza.....	48
6.2.4 XRD analýza.....	55
6.2.5 Měření tvrdosti.....	57
6.3 Tahové zkoušky.....	58
7 Diskuse.....	66
7.1 Vliv obsahu Ti ve slitinách G-Tix	66
7.2 Kontaminace kyslíkem.....	67
7.3 Možnost přítomnosti intermetalických fází.....	68
7.4 Vliv žíhání	69
7.5 Porovnání vlastností slitin G-Tix s jinými materiály.....	69
8 Závěr	70
Zdroje.....	71

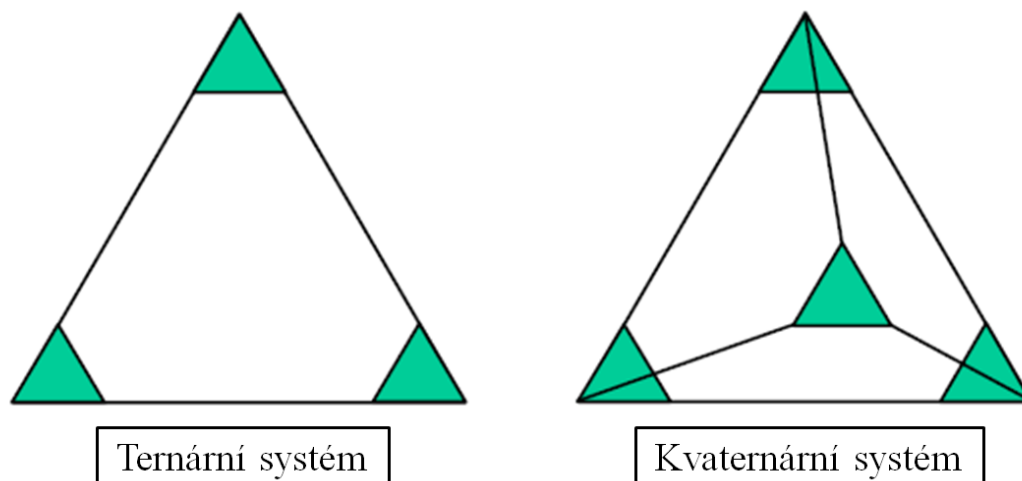
1 Úvod

Slitiny s vysokou entropií, též zvané **vysoko-entropické slitiny (HEA - High-Entropy Alloys)**, jsou **slitiny více hlavních prvků (MPEA – Multi-Principal Element Alloys)**. Jedná se o materiály, které se skládají z vysokého množství prvků (obvykle 5 – 13). Prvky v těchto slitinách se často nacházejí v ekvatomárních koncentracích (obsah každého z prvků je stejný v at.%, respektive v molárním poměru). Atomy těchto slitin se často nacházejí v jedné krystalové mřížce [1]. Příkladem takového materiálu může být slitina CoCrFeMnNi, takzvaná Cantorova slitina [2]. Jedná se o slitinu pěti kovů v ekvatomární koncentraci. Žádný z prvků této slitiny není hlavní, všechny se rovnoměrně podílejí na tvorbě jednofázového tuhého roztoku, bez vzniku intermetalických fází (IF) a s minimální (takřka žádnou) segregací prvků na hranice zrn. Tato konkrétní slitina byla studována v článku [3], jehož hlavním autorem je B. Cantor.

1.1 Motivace pro studium HEA

Konvenční slitiny, založené na jednom hlavním prvku, jsou již velmi dobře známe. Typickým přístupem při designu materiálu, je volba hlavního prvku, který je nositelem primárních vlastností. Přidáním malého množství jiného prvku, je pak možno docílit zlepšení těchto primárních vlastností (např. pevnost) a dosažení sekundárních vlastností (např. korozivzdornost). Tento přístup, společně s vývojem nových výrobních technologií, přinesl velké množství materiálů se specifickými užitnými vlastnostmi. Díky studiu těchto konvenčních materiálů jsou v dnešní době velmi dobře popsány oblasti fázových diagramů znázorněných na obrázku 1.1 modrou barvou. Postupným zvyšováním obsahu legujících prvků, byly objeveny i komplexní slitiny se specifickými užitnými vlastnostmi, jako například chrom-niklové austenitické oceli a niklové superslitiny. Jsou známe i materiály, u kterých můžeme prohlásit, že obsahují více než jeden hlavní prvek, například mosazi [4]. MPEA však nabízejí nový pohled na design materiálu. Místo pečlivého přidávání a zvyšování obsahu legujících prvků, se v případě MPEA setkáváme s mísením vysokého množství rozdílných kovů o vysokých koncentracích.

První motivací pro studium MPEA, je akademický zájem o prozkoumání vnitřních částí vícesložkových fázových diagramů [3]. Bylo všeobecně uznávaným faktem, že v centrálních oblastech vícefázových diagramů dojde k tvorbě křehké struktury složené z velkého množství rozdílných IF. Články [3] a [5], publikované v roce 2004 však předvedly, že více fázová intermetalická struktura nemusí být vždy výsledkem při mísení velkého množství prvků o vysokých koncentracích. Na obrázku 1.1 jsou schematicky znázorněny známé a méně známé oblasti více složkových fázových diagramů.



Obrázek 1.1. Schéma ternárního a kvaternárního fázového diagramu. Modré oblasti znázorňují známé a dobře popsané slitiny s jedním hlavním prvkem. Bílé oblasti nebyly doposud intenzivně studovány. Převzato z [4].

Druhou motivací v oblasti MPEA je **vytvoření jednofázového tuhého roztoku** [5]. Hlavním argumentem, pro snahu o dosažení jednofázového materiálu, je fakt, že nechtěné IF ve struktuře často působí zkrěhnutí a zhoršují užité i technologické vlastnosti materiálu. Je dobře známo, že IF a keramické fáze ve struktuře (karbidy, nitridy, atd.) mají často pozitivní vliv, záleží na jejich složení, množství a tvarových parametrech. Přesto se mnozí autoři zaměřují právě na jednofázové tuhé roztoky se záminkou, že jednofázová struktura MPEA poskytuje vysoké pevnostní charakteristiky a zároveň vysokou houževnatost [4]. **HEA se od MPEA oddělují především na základě tohoto přístupu.**

Třetí motivací pro studium MPEA je samozřejmě vývoj materiálů, které svými užitnými vlastnostmi předčí již používané materiály a uspokojí poptávku po materiálech, které dokážou pracovat i za extrémních podmínek. Ať už se jedná o komponenty letadlových motorů, nukleárních reaktorů, nebo golfové hole, vždy je snaha o nejefektivnější design s využitím těch nejvhodnějších materiálů [1]. MPEA nabízejí potenciál tyto požadavky splnit. Na tematiku MPEA a HEA bylo publikováno již mnoho revue (např. [2][6][7][10]) a knih (např. [8][9]), které se snaží poskytnout shrnutí dosavadních experimentů.

V oblasti HEA je všeobecná snaha o dosažení jednofázového, více složkového tuhého roztoku, kde je substituční zpevnění hlavním mechanismem ovlivňujícím vlastnosti materiálu. Neměla by se však vylučovat možnost pozitivního ovlivnění vlastností jinými známými mechanismy, jako jsou intersticiální nebo precipitační zpevnění. Dalším možným přístupem k MPEA, který **nemá za cíl vytvoření jednofázové struktury**, jsou **komplexní koncentrované slitiny (CCA – Complex Concentrated Alloys)**[10].

1.2 Značení HEA

Podle [2] se HEA značí výčtem přítomných prvků v abecedním pořadí a číslo za každým z prvků udává koncentraci tohoto prvku v molech. Obecně lze tento typ značení zapsat jako $A_a B_b C_c D_d \dots N_n$. Pokud se v dolním indexu žádné číslo nenachází, koncentrace daného prvku je 1 mol. Jiné způsoby značení jsou možné, koncentrace prvků je často udávána i v atomárních procentech. Konvence abecedního výčtu prvků není vždy dodržována, a to především u starších článků (např. [3][5]).

1.3 Cantorova slitina a Gibbsův zákon fází

Gibbsův zákon fází (rovnice 1.1) popisuje počet stupňů volnosti V daného systému, v závislosti na počtu složek a fází.

$$V = S - F + 2 \quad 1.1$$

kde: V je počet stupňů volnosti
 S je počet samostatných složek
 F je počet fází

Rovnici 1.1 můžeme přepsat do následujícího tvaru (rovnice 1.2), abychom získali vztah pro počet fází v daném systému v závislosti na počtu jeho složek.

$$F = S - V + 2 \quad 1.2$$

Článek [3] popisuje experiment, při kterém byla vytvořena slitina 20 kovů v atomární rovnováze. V tomto článku byl použit Gibbsův zákon fází ve tvaru rovnice 1.3. Tento tvar nám říká, že předpokládaný počet fází v systému s nerovnovážnými podmínkami je větší než počet jeho složek $S + 1$. V systému, kde se nachází 20 komponent, můžeme podle rovnice 1.3 očekávat až 21 rozdílných fází.

$$F > S + 1 \quad 1.3$$

Výsledná struktura této 20 složkové slitiny zdaleka neobsahovala tak velký počet fází. Strukturu dominovala více složková fáze s FCC mřížkou, bohatá především na prvky Co, Cr, Fe, Mn a Ni. Autor článku se dále zaměřil na tuto FCC fázi a připravil 6 slitin, ve kterých se všechny prvky nacházely v atomové rovnováze a k původní CoCrFeMnNi byl přidán jeden z kovů: Nb, Ge, Cu, Ti a V. V tabulce 1.1 jsou uvedeny analýzy chemického složení dendritických a mezidendritických regionů, v tabulce 1.2 pak mikrotvrdomost těchto 6 slitin.

Slitina	Oblast	Fe	Cr	Mn	Ni	Co	Nb	Ge	Cu	Ti	V
CoCrFeMnNi	D	20,2	20,5	19,4	19,5	20,4					
	MD	16,1	27,0	23,0	17,0	17,0					
+ Nb	D	16,5	15,7	12,0	13,0	17,8	25,0				
	MD	15,5	19,4	25,4	23,7	14,2	1,9				
+ Ge	D	21,7	21,0	12,0	13,5	19,2		12,6			
	MD	8,9	11,0	20,3	22,3	13,5		24,0			
+ Cu	D	21,6	18,4	12,7	16,9	23,7			6,8		
	MD	3,3	3,6	24,4	15,6	5,9			47,4		
+ Ti	D	19,7	7,3	14,3	13,5	20,5				24,8	
	MD	18,4	10,1	24,0	22,7	15,9				8,9	
+ V	D	18,8	19,5	7,7	25,6	18,3					18,9
	MD	18,4	16,4	8,0	21,5	19,6					16,2

Tabulka 1.1. Analýza chemického složení dendritických regionů (D) a mezidendritických regionů (MD), obsah prvků v at.%. Ge,Cu v tomto systému výrazně segregují do mezidendritických regionů, zatím co Nb,Ti se koncentrují v primárních dendritech. Vanad má přibližně stejnou koncentraci v obou regionech. Slitina CoCrFeMnNi bez přidaného šestého prvku má v dendritech přibližně ekvatomární složení. Převzato z [3].

Slitina	HV dendritů	HV mezidendritická
CoCrFeMnNi	300	290
+ Nb	1031	399
+ Ge	298	1068
+ Cu	310	314
+ Ti	998	643
+ V	1007	287

Tabulka 1.2. Tvrdost dendritických a mezidendritických regionů, HV 0,01. Slitiny, které jako šestý prvek obsahují Nb, Ti nebo V mají výrazně vyšší dendritickou tvrdost, než 5 složková slitina CoCrFeMnNi. Převzato z [3].

Cantor těmito experimenty dokázal, že ve více složkových slitinách nemusí vždy dojít ke vzniku velkého množství IF. Tyto systémy naopak podporují zformování jedné fáze s jednoduchou mřížkou a je možné najít slitiny s takovým chemickým složením, ve kterém dochází k minimální segregaci prvků.

1.4 Původ názvu slitin s vysokou entropií

Název "slitiny s vysokou entropií" byl poprvé použit v [5]. Autor článku, J.W. Yeh, zde diskutuje vliv vysoké slučovací entropie, podle které se má ve více složkových systémech upřednostňovat **tvorba jednofázového tuhého roztoku** před tvorbou IF. Slučovací entropii $S_{sluč}$ je možné vyjádřit rovnicí 1.4 [6].

$$\Delta S_{sluč} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad 1.4$$

kde: $S_{sluč}$ je slučovací entropie ($J \times K^{-1} \times mol^{-1}$)
 R je molární plynová konstanta ($J \times K^{-1} \times mol^{-1}$)
 x_i je koncentrace prvku i (at.%)

Vliv entropie je blíže popsán v kapitole 2.1.

1.5 Definice HEA

Existuje mnoho definic, které se snaží blíže specifikovat, co jsou HEA. Jedním z prvních přístupů byla výroba pěti a více složkových slitin s ekvatomární koncentrací všech přítomných prvků. S tímto přístupem byly prováděny první experimenty v [3] a [5]. Definovat HEA jako ekvatomární systémy je však velmi omezující a nevystihuje základní motivaci pro studium MPEA. V [5] byla zavedena dnes uznávaná **definice podle chemického složení**. Tuto definici můžeme vyjádřit vztahy 1.5 a 1.6 [9].

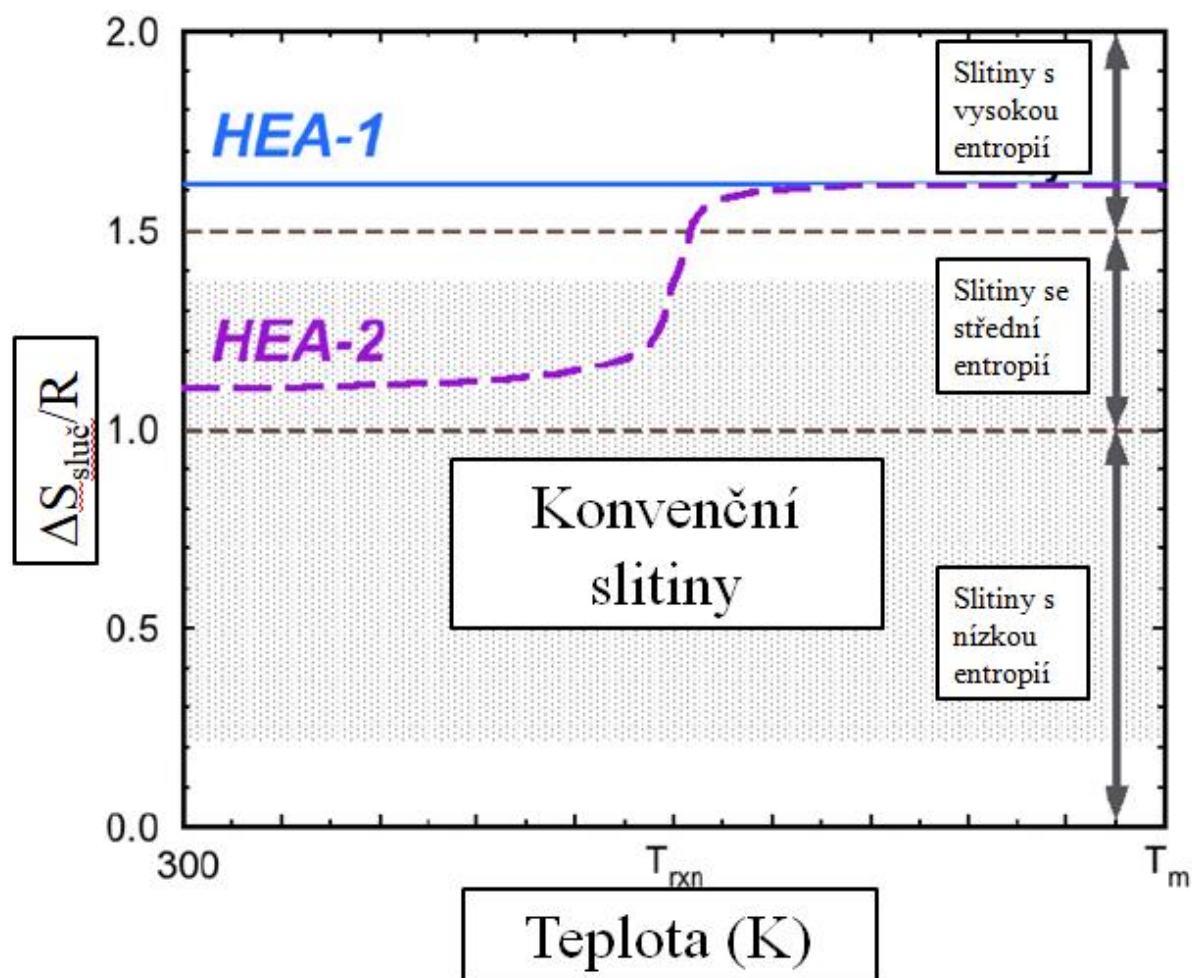
$$n_{hlavní} \geq 5; 5 \text{ at. \%} \leq x_i \leq 35 \text{ at. \%} \quad 1.5$$

$$n_{vedlejší} \geq 0; x_j \leq 5 \text{ at. \%} \quad 1.6$$

kde: $n_{hlavní}$ je počet hlavních prvků
 x_i udává koncentraci hlavních prvků (at.%)
 $n_{vedlejší}$ udává počet doprovodných prvků
 x_j udává koncentraci doprovodných prvků (at.%)

Tato definice je velmi široká, neomezuje se na ekvatomární systémy a připouští přítomnost doprovodných prvků.

Druhou uznávanou definicí, je **definice podle slučovací entropie**. $S_{sluč}$ byla zmíněna již v kapitole 1.4 a popsána rovnicí 1.4. Definice říká, že HEA jsou slitiny s $S_{sluč} \geq 1,5R$. Grafické znázornění této definice je na obrázku 1.2, který udává závislost $S_{sluč}/R$ na teplotě. Je zde zaveden termín slitin se střední entropií (MEA - Medium Entropy Alloys), pro které platí $1,5R > S_{sluč} \geq 1R$. MEA mají nižší $S_{sluč}$ protože mohou obsahovat méně než 5 hlavních prvků, nebo u nich za určité teploty dochází k rozpadu jednofázového tuhého roztoku na více fázové [11].



Obrázek 1.2. $S_{\text{sluč}}/R$ v závislosti na teplotě. Modrá křivka (označená HEA-1) popisuje 5 složkovou ekviatomární slitinu s $S_{\text{sluč}} = 1,61R$. Fialová křivka (označená HEA-2) popisuje také 5 složkovou ekviatomární slitinu, u které ale za teploty T_{rxn} dochází k tvorbě dvoufázového tuhého roztoku a snížení $S_{\text{sluč}}$ pod hranici 1,5R. Obrázek také dává do perspektivy $S_{\text{sluč}}$ konvenčních slitin. Převzato z [11].

2 Základní faktory ovlivňující strukturu a vlastnosti HEA

Existuje mnoho faktorů, které ovlivňují mikrostrukturu a vlastnosti HEA. Z těchto faktorů vystupují 3 základní: vliv vysoké entropie, vliv pomalé difuze, vliv deformace mřížky [8].

2.1 Vliv vysoké entropie

Se zvyšujícím se počtem a koncentrací různých prvků, se zvyšuje $S_{sluč}$ celého systému, což ovlivňuje jeho mikrostrukturu a vlastnosti. Gibbsova slučovací energie $G_{sluč}$ je dána rovnicí 2.1. Při tvorbě fází v tuhých roztocích je preferován vznik fází s co nejnižší G (respektive $G_{sluč}$), $S_{sluč}$ odpovídá rovnici 1.4, slučovací entalpii $H_{sluč}$ můžeme vyjádřit rovnicí 2.2 [8].

$$\Delta G_{sluč} = \Delta H_{sluč} - T\Delta S_{sluč} \quad 2.1$$

$$\Delta H_{sluč} = 4 \times \sum_{i=1, j \neq i}^n \Delta H_{ij}^{sluč} \times x_i x_j \quad 2.2$$

kde: $G_{sluč}$ je slučovací Gibbsova energie ($J \times mol^{-1}$)

$H_{sluč}$ je slučovací entalpie ($J \times mol^{-1}$)

T je teplota (K)

$S_{sluč}$ je slučovací entropie ($J \times K^{-1} \times mol^{-1}$)

$H_{ij}^{sluč}$ je slučovací entalpie prvků i a j ($J \times mol^{-1}$)

x_i a x_j jsou koncentrace prvku i a j (at.%)

V tuhém stavu je možný vznik 3 základních typů fází: fáze čistého prvku, intermetalická fáze (IF), tuhý roztok. Fáze čistého prvku mají nízkou negativní $H_{sluč}$ a nízkou $S_{sluč}$, Vznik takové fáze je pravděpodobný pouze pokud se jedná o nemísitelné prvky. U prvků, které jsou mísitelné, je nejčastější vznik substitučního/intersticiálního tuhého roztoku, nebo IF. IF mají nízkou $S_{sluč}$ a vysokou negativní $H_{sluč}$. Tuhý roztok má střední negativní $H_{sluč}$ a velmi vysokou $S_{sluč}$ [8][9]. Nejnižší $G_{sluč}$ mohou mít IF a substituční tuhé roztoky (IF spadají do skupiny tuhých roztoků, mají ale přesně dané chemické složení a zde je považujeme za samostatnou skupinu). Vysoká slučovací entropie napomáhá stabilizaci tuhého roztoku, její vliv se výrazně zvyšuje s teplotou. V kapitole 1.5 již byly zmíněny HEA-2, u těchto slitin za nízkých teplot převládá vliv $H_{sluč}$ a dochází k tvorbě IF. $H_{sluč}$ je specifická pro konkrétní dvojice prvků a pokud se ve studované soustavě nacházejí dvojice s vysokou negativní $H_{sluč}$, tak dojde ke stabilizaci IF těchto prvků. Existuje empirický přístup, podle kterého lze předpovědět, zdali bude v soustavě docházet k tvorbě IF. Parametr Ω (rovnice 2.3) kombinuje vliv $S_{sluč}$, $H_{sluč}$ a teplotu tavení dané soustavy T_t (rovnice 2.4).

$$\Omega = T_t \times \frac{S_{sluč}}{|H_{sluč}|} \quad 2.3$$

$$T_t = \sum_{i=1}^n x_i T_{t,i} \quad 2.4$$

kde: T_t je teplota tavení dané soustavy (K)

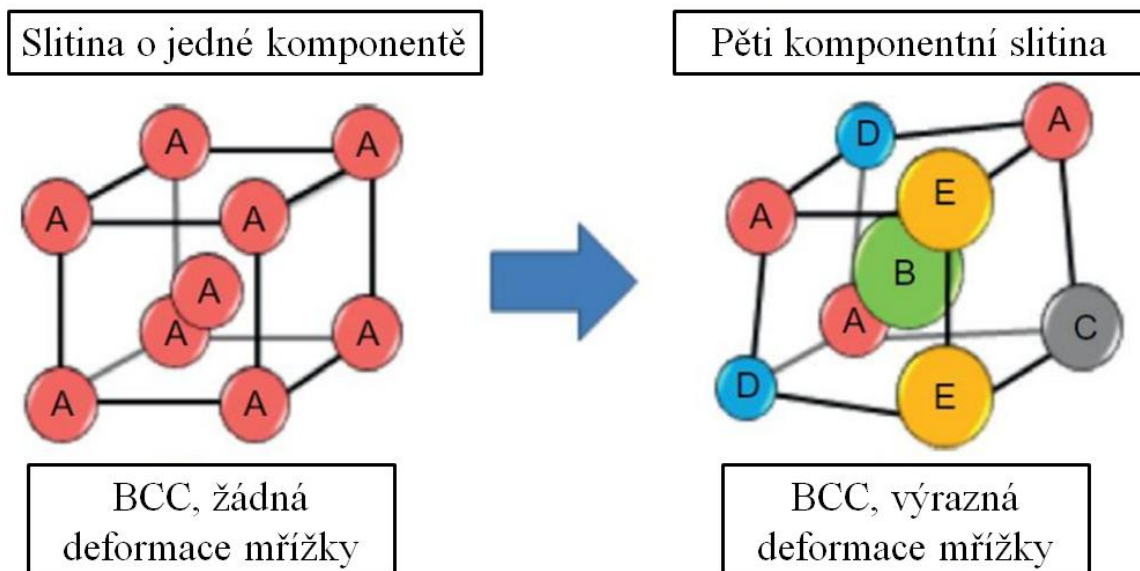
$T_{t,i}$ je teplota tavení prvku i (K)

x_i je koncentrace prvku i (at.%)

Čím je parametr Ω vyšší, tím vyšší má $S_{sluč}$ vliv na tvorbu fází v daném systému. Pokud Ω klesne pod 1, je velmi pravděpodobné, že v daném systému dojde ke vzniku IF [13].

2.2 Vliv deformace mřížky

V materiálových vědách je dobře známý princip substituce atomů. Pokud dva kovy mají podobné atomové poloměry, mohou se navzájem zastupovat v uzlových bodech svých krystalových mřížek [12]. HEA mají více složkovou matici, kde každý atom je zároveň hlavní i substituční. Je nepravděpodobné, aby se v takové mřížce na sousedních pozicích nacházely dva atomy stejného prvku. Rozdílné prvky mají různé atomové poloměry, a síla vazby mezi nimi je různá od síly vazby mezi dvěma stejnými prvky. Kvůli těmto rozdílům je teoretická ideální mřížka značně zdeformovaná a žádný z atomů se nenachází v ideálním uzlovém bodě této mřížky. Mřížková deformace je ilustrována na obrázku 2.1. Deformace mřížky ovlivňuje především mechanické vlastnosti, zvyšuje tvrdost a pevnost, [8].



Obrázek 2.1 Ilustrace deformace mřížky pro 5 složkový systém s BCC mřížkou. Převzato z [8].

Deformaci mřížky je možno charakterizovat empirickým parametrem δr (rovnice 2.5), který udává rozdíl velikosti atomů daného systému vzhledem k váženému průměru poloměrů jednotlivých atomů r (rovnice 2.6).

$$\delta r = 100 \times \sqrt{\sum x_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2} \quad 2.5$$

$$r = \sum_{i=1}^n x_i r_i \quad 2.6$$

kde: r je vážený průměr poloměru atomů (nm)

r_i je poloměr atomu i (nm)

x_i je koncentrace prvku i (at.%)

Při příliš vysokém rozdílu ve velikosti atomů může dojít ke vzniku amorfni struktury [1]. Pokud bude parametr $\delta r \leq 6,6 \%$, můžeme očekávat upřednostnění vzniku krystalové struktury před vznikem amorfni fáze [13].

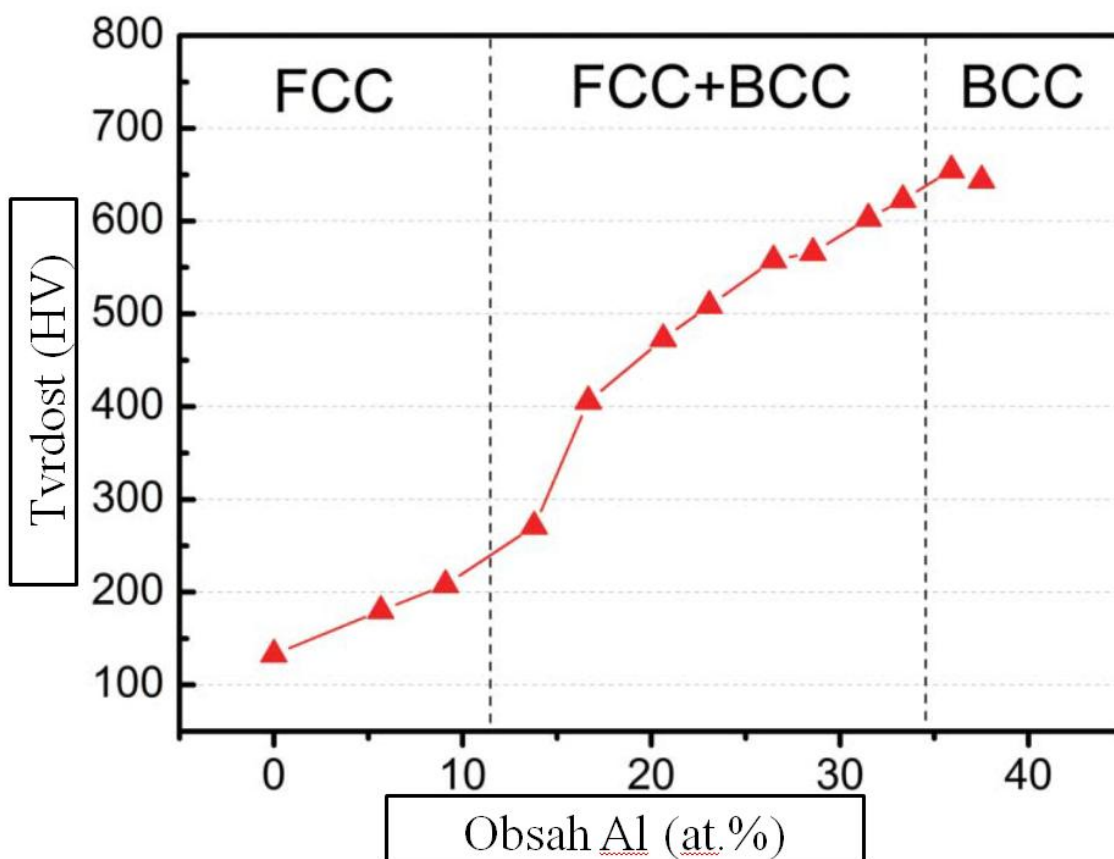
Typ krystalové mřížky můžeme předpovědět na základě koncentrace valenčních elektronů (VEC - Valence Electron Concentration) (rovnice 2.7).

$$VEC = \sum_{i=1}^n x_i \times VEC_i \quad 2.7$$

kde: VEC_i je koncentrace valenčních elektronů prvku i

x_i je koncentrace prvku i (at.%)

Bylo empiricky zjištěno, že pokud je $VEC \geq 8$, můžeme očekávat tvorbu tuhého roztoku s FCC mřížkou, pro $VEC < 6,87$ můžeme očekávat BCC mřížku. Pokud se VEC nachází mezi těmito hodnotami, struktura může obsahovat oba typy mřížek. Toto pravidlo se osvědčilo především u systémů obsahujících přechodné kovy. Existuje velké množství výjimek z tohoto empirického pravidla. Jelikož je výpočet VEC jednoduchý a směrodatný, je snaha o upřesňování hraničních hodnot pro specifické skupiny více složkových slitin a zavádění hraničních hodnot VEC i pro jiné typy mřížek než jsou FCC a BCC [9]. Na obrázku 2.2 je znázorněn vliv zvyšujícího se obsahu Al ve slitině $Al_xCoCrCuFeNi$ na tvrdost a typ krystalové mřížky. Jelikož má Al sám o sobě nízké VEC, tak jeho zvyšující se koncentrace vede ke stabilizaci BCC fáze [14].



Obrázek 2.2. Vliv obsahu Al (at.%) ve slitině $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ na tvrdost a typ krystalové mřížky. Převzato z [14].

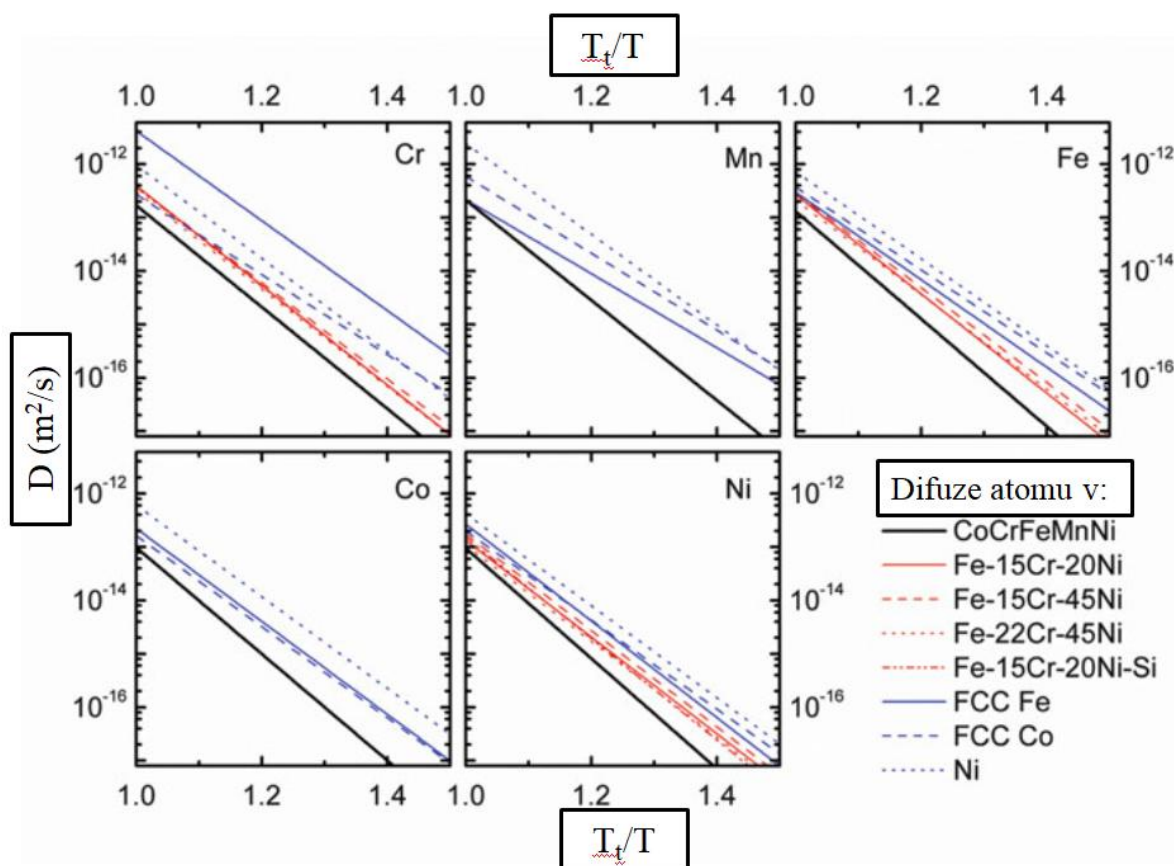
2.3 Vliv pomalé difuze

Difuze v HEA je pomalá. Fázové transformace řízené difuzí vyžadují přesun atomů různých prvků napříč mřížkou, která je také složena z mnoha různých prvků a je značně deformovaná. Jakýkoliv pohyb atomů či vakancí tak vyžaduje vyšší aktivační energii [8][9]. Difuzi můžeme popsat rovnicí 2.8, která obecně vyjadřuje difuzní koeficient atomů v závislosti na frekvenčním faktoru, teplotě a aktivační energii [15].

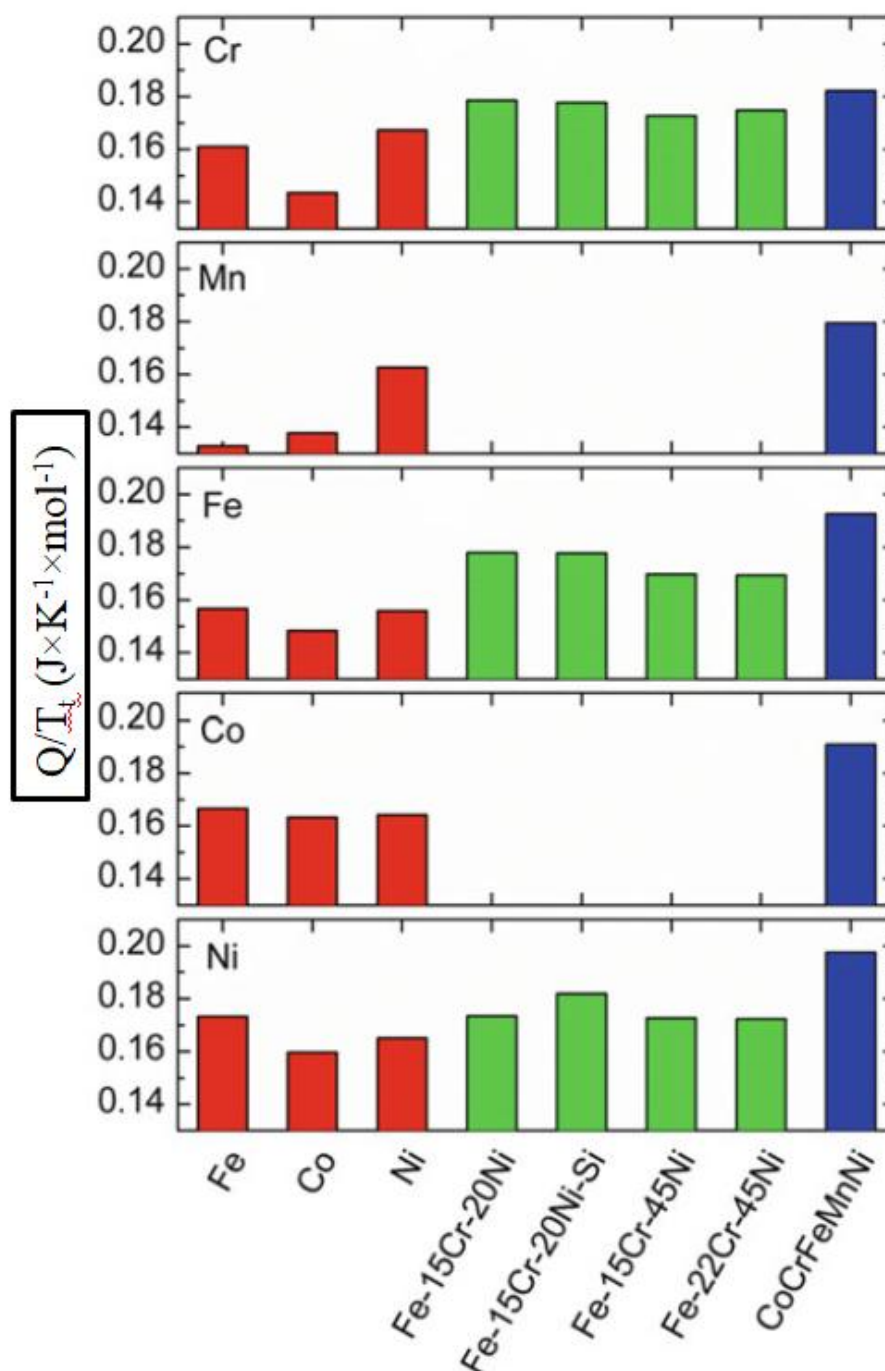
$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad 2.8$$

kde: D je difuzní koeficient ($\text{m}^2 \times \text{s}^{-1}$)
 D_0 je frekvenční faktor (s^{-1})
 Q je aktivační energie (J)
 R je molární plynová konstanta ($\text{J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$)
 T je teplota (K)

Pro ověření pomalé difuze byly v [15] prováděny experimenty s cílem porovnání difuzních koeficientů a aktivačních energií ve slitině CoCrFeMnNi s jinými materiály. Obrázek 2.3 znázorňuje hodnoty difuzních koeficientů v závislosti na teplotě pro prvky Co, Cr, Fe, Mn, Ni difundující různými matricemi. Pro všechny tyto prvky bylo změřeno, že jejich D je nejnižší v matici slitiny s vysokou entropií. Aktivační energie difuze jednotlivých atomů různými matricemi je pak znázorněna na obrázku 2.4. Na tomto obrázku si můžeme povšimnout, že Q ve slitině CoCrFeMnNi převyšuje i Q v maticích chromniklových austenitických ocelí. Tyto experimenty dokazují, že difuze v HEA je pomalejší, než u konvenčních slitin [15].



Obrázek 2.3. Porovnání D v závislosti na T vztažené k T_i daného prvku, difundujícího různými matricemi. Pro porovnání byly použity matrice čistých kovů Fe, Co a Ni, ale také chromniklové austenitické oceli, jejichž složení je uvedeno v at.%. Převzato z [15].



Obrázek 2.4. Porovnání Q vztažené k T_f daných prvků, pro případy difuze atomů různými maticemi. Použité materiály pro porovnávání jsou totožné, jako na obrázku 2.3. Převzato z [15].

Pomalá difuze má přímý vliv na vlastnosti HEA. Díky jejímu vlivu můžeme očekávat, že HEA budou teplotně stabilní, jemnozrné a odolné vůči hrubnutí zrna. Pomalá difuze má pozitivní vliv i na korozivzdornost těchto materiálů. V případě, že dojde k precipitaci jiných fází, tak můžeme na základě pomalé difuze předpokládat, že tyto fáze budou mít jemnou strukturu. Vlivem pomalé difuze ve spojení s vyššími hodnotami parametru δr (rovnice 2.5) také může dojít ke zformování amorfních fází během chladnutí [8][9].

2.4 Predikce struktury HEA

V kapitolách 2.1-2.3 bylo zmíněno mnoho parametrů, které se snaží předpovídat výslednou strukturu HEA. Tyto parametry mají většinou empiricky zjištěné hraniční hodnoty, podle kterých je snaha o predikci počtu a charakteru fází. Fáze a jejich morfologie však není daná pouze chemickým složením, ale závisí také na výrobním postupu a tepelném zpracování [12]. Při studiu HEA nejsou výjimkou případy, kdy i při úzkostlivé snaze o jednofázovou strukturu, dojde v materiálu k tvorbě více fází, nebo alespoň oblastí ochuzených/obohacených o některé prvky. Výrobními metodami a strukturou některých konkrétních HEA se budeme zabývat v kapitolách 3 - 5.

3 Možnosti výroby HEA

Výrobní metody používané pro přípravu HEA lze rozdělit do tří kategorií: příprava z taveniny, příprava z tuhé fáze (mechanické legování) a příprava z plynné fáze [9]. Ve většině výrobních postupů jsou vstupními materiály čisté kovy (o čistotě 99% a více), buďto ve formě ingotů nebo prášků [8][9]. Příprava prášku cestou mechanického legování je jedním z hlavních témat této práce. Proto se tomuto výrobnímu postupu budeme věnovat podrobněji v kapitole 5, společně s metodou spark plasma sintering, která byla použita pro slinutí.

Často používanými metodami z kategorie přípravy z taveniny je vakuové tavení elektrickým obloukem nebo indukční tavení a následné lití. Obloukové tavení je populární hlavně díky možnosti dosažení vyšších teplot, které dokážou roztavit i kovy s vysokou teplotou tavení (například Mo). Nevýhodou přípravy z taveniny je segregace prvků během chladnutí, což způsobuje nehomogenitu chemického složení a možnost nežádoucí precipitace různých fází [8]. Tento problém je patrný již v kapitole 1.3, kde je zmíněn původní Cantorův experiment. Při tavení dále hrozí i odpaření kovů s velmi nízkou teplotou tavení v porovnání s ostatními použitými kovy (problém například u Mn v Cantorově slitině) [16].

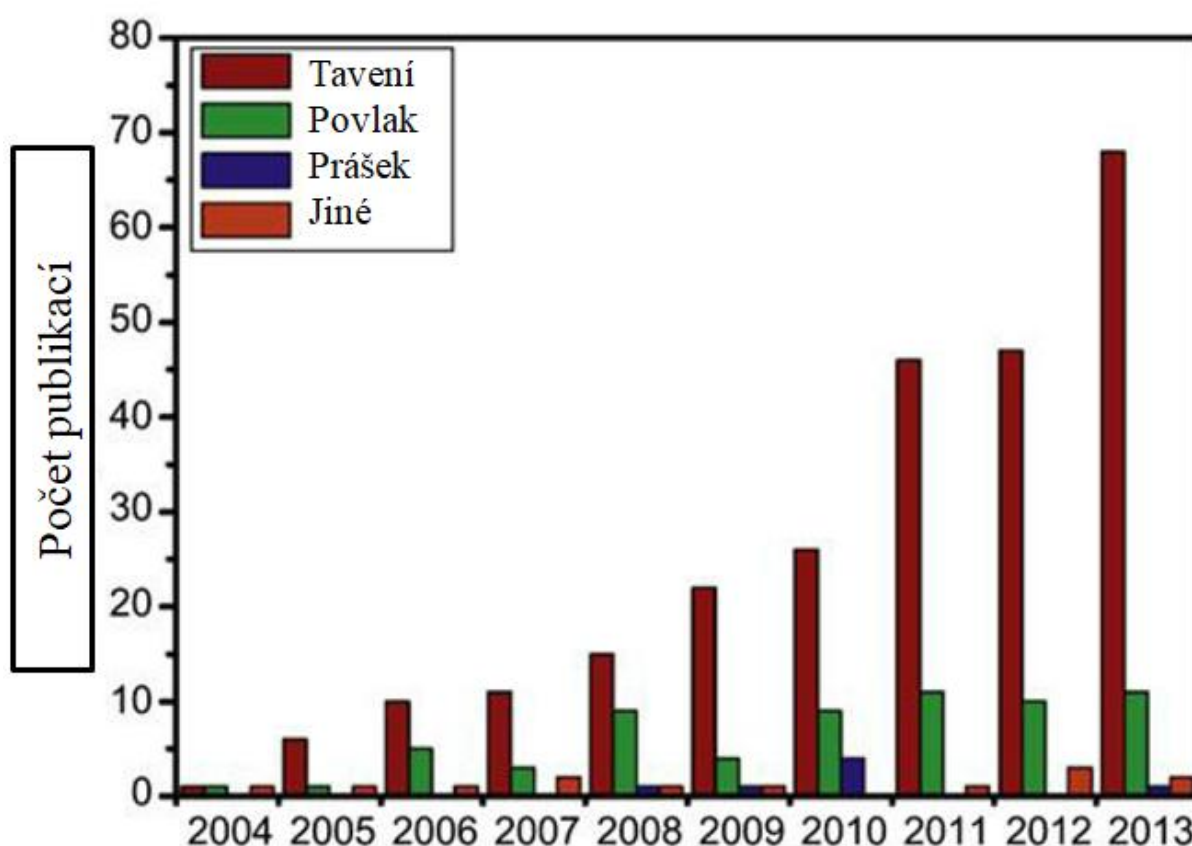
Nehomogenita chemického složení odlitků může být do jisté míry řešena tepelným zpracováním. Jelikož je však v HEA difuze značně zpomalená (kapitola 2.3), jsou pro homogenizaci potřebné vysoké teploty (nad 1000 °C) a dlouhé časy. V [5] bylo testováno mnoho šesti a více složkových HEA s ekvatomárním složením. U těchto konkrétních HEA byl zaznamenán minimální pokles tvrdosti po žíhání za teploty 1000 °C po dobu 12 hodin, což naznačuje náročnost homogenizačního žíhání u slitin s více než pěti hlavními prvky. Při dlouhém žíhání za vysokých teplot také hrozí hrubnutí zrna. Tohoto faktu bylo využito v [16], kde se zvyšující teplotou žíhání cíleně dosáhlo různých velikostí zrna Cantorovi slitiny (v tomto článku je následně ověřována platnost Hallova-Petchova vztahu pro tuto slitinu). Další možností, pro homogenizaci chemického složení je několikanásobné přetavení výsledného materiálu [16].

Přípravou z plynné fáze se nejčastěji vyrábí tenké povrchové vrstvy. Populárními metodami jsou PVD technologie (Physical Vapor Deposition). Obecným principem těchto metod je odpaření materiálu s následnou depozicí na substrát. Odpařovaný materiál nemusí být vždy slitina s chemickým složením, které je vyžadováno pro nanesenou vrstvu. Depozicí

atomových vrstev nebo epitaxí z molekulárních svazků je možno dosáhnout vrstvy HEA na substrátu postupným nanášením čistých prvků [9].

Další možností vytvoření povrchové vrstvy je kupříkladu laserové povrchové legování. V [17] byly cestou mechanického legování připraveny prášky tří pěti složkových HEA. Tyto prášky byly následně naneseny na substrát čisté Cu a laserovým tavením spojeny se substrátem. Během povrchového legování došlo k promísení prášku a substrátu do takové míry, že výsledná povrchová vrstva může být považována za šesti složkovou HEA.

Ze zmíněných metod příprav HEA jsou celkově nejpobulárnější metody přípravy z taveniny. Na obrázku 3.1 je graf znázorňující počet článků, ve kterých byly připravovány HEA jednou z obecných metod, mezi lety 2004 a 2013.



Obrázek 3.1. Počet publikací mezi lety 2004 až 2013 s tématikou HEA, rozdělené podle obecných metod přípravy slitin: příprava z taveniny, příprava z tuhé fáze (prášek), příprava z plynné fáze (povlak). Převzato z [8].

4 Vlastnosti HEA

Jelikož jsou HEA velmi širokou oblastí materiálů, tak není možné jednoduše shrnout jejich vlastnosti. Při obecném popisu vlastností HEA můžeme vycházet z parametrů zmiňovaných v kapitole 2 (vysoká entropie, pomalá difuze, deformovaná mřížka). Od těchto více složkových slitin očekáváme jednak **termodynamickou stabilitu**, tím pádem schopnost **zachování** především mechanických **vlastností za zvýšených teplot**. Od HEA se také očekává **vysoká korozivzdornost**, a to díky pomalé difuzi a silným chemickým vazbám mezi atomy různých prvků. Nedílnou součástí vysoké korozivzdornosti je také častá přítomnost korozně odolných prvků (Cr, Ni, apod.), které jsou často schopny pasivace povrchu. Očekávají se také vysoké hodnoty mechanických vlastností a to hlavně díky mechanismu substitučního zpevnění.

Velký vliv na mechanické vlastnosti má také typ krystalové struktury. Materiály s FCC mřížkou jsou obecně tvárné a houževnaté, s BCC mřížkou jsou pevné a tvrdé [12]. V kapitole 2.2 byl popsán empirický přístup k předpovědi krystalové struktury. Mechanické vlastnosti HEA jsou taktéž závislé na typu mřížky. Díky vysoké míře substitučního zpevnění můžeme však i od HEA s FCC mřížkou očekávat relativně vysokou tvrdost a pevnost [8][9].

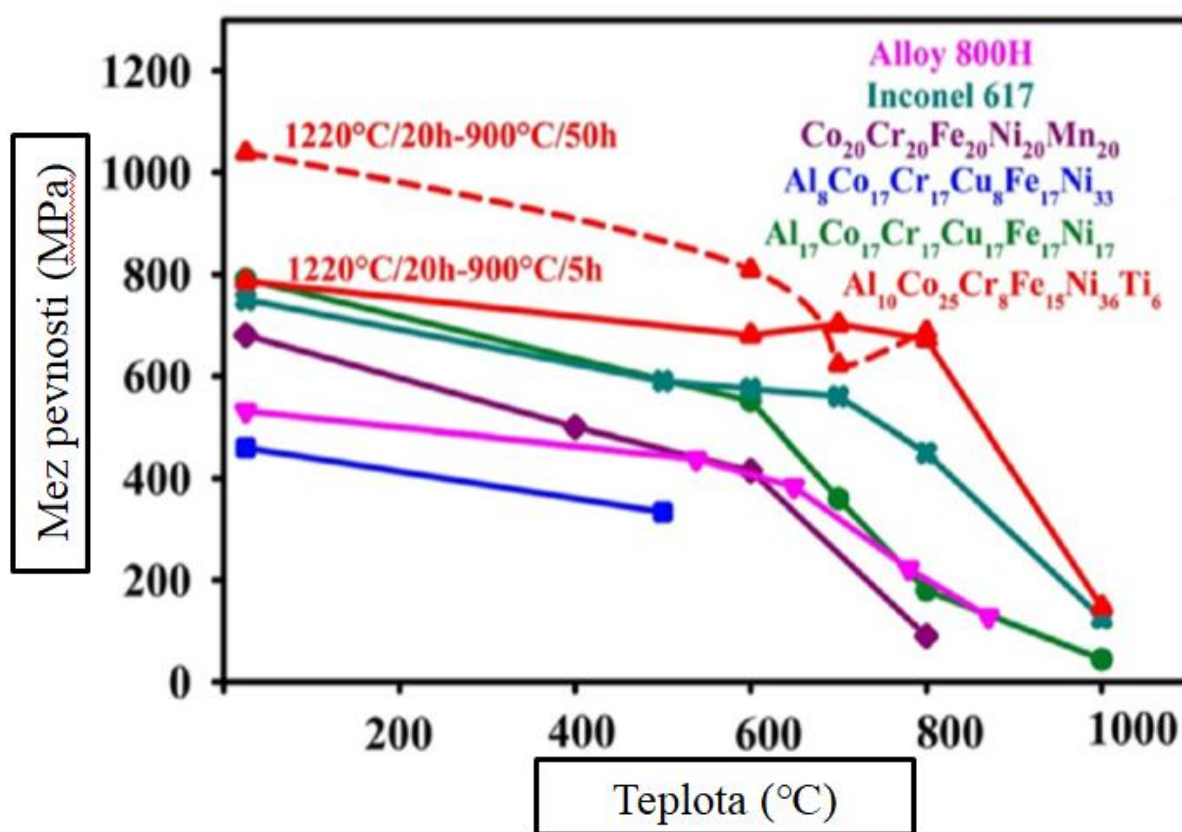
V této kapitole si nadále uvedeme několik příkladů konkrétních slitin a jejich vlastností se zaměřením na mechanické vlastnosti.

4.1 Tvrdost

Tvrdost je jednou z vlastností, jejíž měření je relativně nenáročné a nevyžaduje příliš složitou přípravu vzorků. Proto je měření tvrdosti obvyklou součástí publikací o HEA (alespoň v případě prvotních publikací). Tvrdost je také jednou z hlavních vlastností, na základě kterých se hodnotí například odolnost materiálu proti abrazivnímu opotřebení [18]. V [5] byla měřena tvrdost mnoha slitin s pěti a více prvky s ekvatomárním složením. Nejměkkší z nich (CuFeNiTiZr s FCC mřížkou) dosahovala HV 590 v litém stavu a nejtvrďší (CoCrFeMoNiVZr s BCC mřížkou) dosahovala HV 850 v litém stavu. Velmi vysoké hodnoty tvrdosti jsou samozřejmě doprovázeny nízkou houževnatostí i v případě HEA. Vysoká tvrdost však logicky vede k možnosti vytvoření povrchových vrstev, u kterých není nízká houževnatost tak závažným problémem. Jelikož mají HEA obvykle i vysokou korozivzdornost, tak mohou být potenciálním kandidátem pro povrchové úpravy jiných materiálů. S touto myšlenkou byly prováděny experimenty v [17], kde byly na měděný substrát nanášeny vrstvy slitin AlCoCrFeNi_x (x = 0,5; 1; 1,5). Po nanesení připraveného prášku a laserovém natavení došlo k promísení se substrátem a výsledné vrstvy měly složení AlCoCrCuFeNi_x. Tyto vrstvy vykazovaly tvrdost 500 - 600 HV, vysokou korozivzdornost a vysokou odolnost vůči otěru.

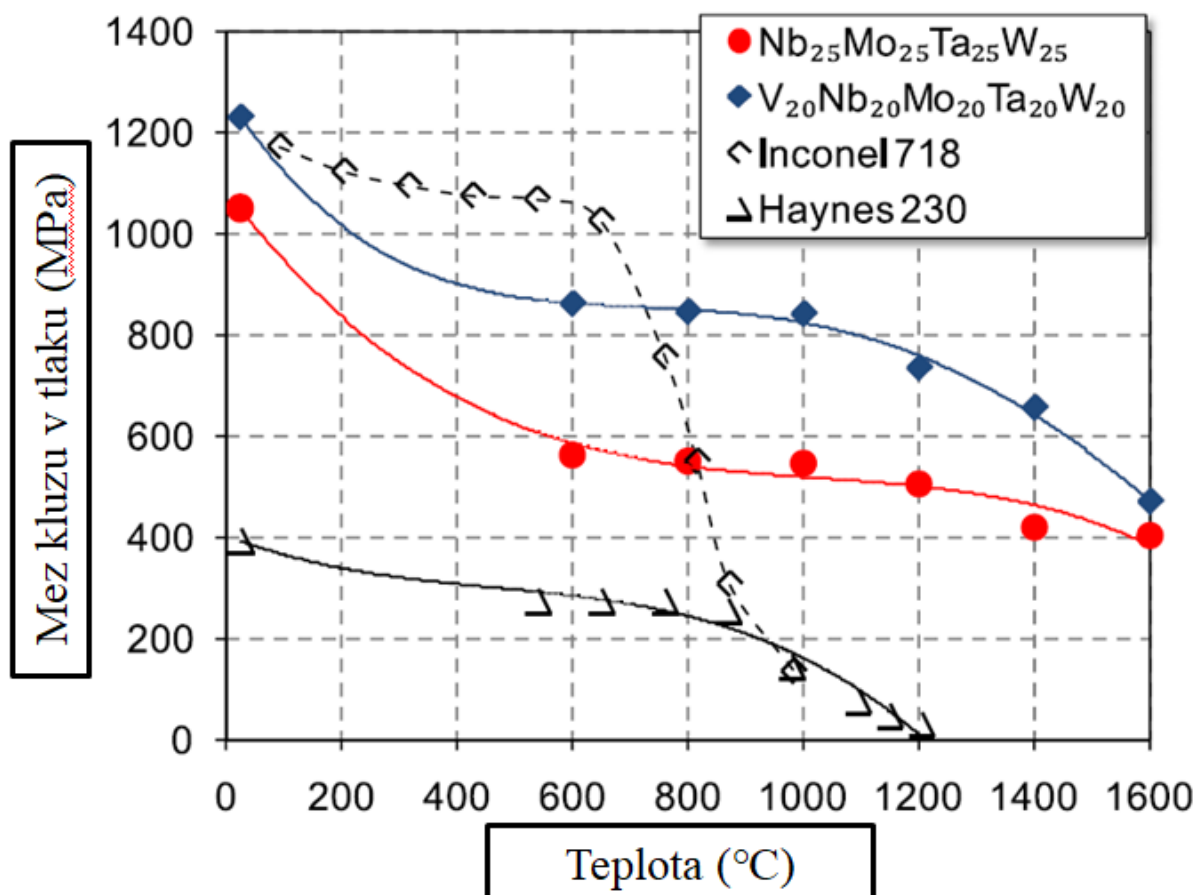
4.2 Vlastnosti za zvýšených teplot

Díky termodynamické stabilitě a pomalé difuzi mají HEA potenciál k vysokoteplotním aplikacím. Byly již popsány i HEA, ve kterých dochází k precipitaci intermetalických fází, které jsou typickým a důležitým strukturním prvkem niklových super slitin [7]. Existuje již mnoho publikací, ve kterých jejich autoři měřily mechanické vlastnosti HEA za zvýšených teplot a měřené hodnoty srovnávaly právě s niklovými super slitinami. Na obrázku 4.1 je srovnání meze pevnosti v závislosti na teplotě několika HEA a dvou niklových slitin. Nejvyšší meze pevnosti i za nejvyšších teplot dosahuje slitina $\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}\text{Cr}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{36}\text{Ti}_6$, jejíž chemické složení bylo navrženo tak, aby struktura obsahovala více složkovou matici s FCC mřížkou a fází γ' . Tato slitina byla tepelně zpracována dvěma způsoby, které se liší v době stárnutí materiálu, cílem toho zpracování byla precipitace fáze γ' . U této slitiny dochází k rapidnímu poklesu meze pevnosti nad teplotou 800 °C, tato pevnost je ale stále vyšší než u slitiny Inconel 617 [19].



Obrázek 4.1. Srovnání meze pevnosti v závislosti na teplotě vybraných niklových slitin a HEA. Chemické složení slitin s vysokou entropií je udáváno v at.%. Se slitinami Inconel 617 a Alloy 800H je srovnána i Cantorova slitina (CoCrFeNiMn). Červené křivky odpovídají slitině $\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}\text{Cr}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{36}\text{Ti}_6$, která byla tepelně zpracována dvěma způsoby. Převzato z [19].

Velkou skupinou HEA jsou slitiny žárovevných kovů (refractory metals), které mohou být považovány za samostatnou skupinu materiálů, která vychází z HEA. Žárovevné kovy jsou například Nb, Mo, Ta, W, Zr. Jako příklad těchto žárovevných HEA můžeme uvést slitiny MoNbTaW a MoNbTaVW. Na obrázku 4.2 je srovnání meze kluzu těchto dvou slitin s niklovými slitinami Inconel 718 a Haynes 230. Tyto konkrétní žárovevné HEA mají nižší mez kluzu než Inconel 718, ale při teplotách nad 800 °C si mez kluzu zachovávají na podstatně vyšší úrovni, a to až do teplot 1600 °C [20].



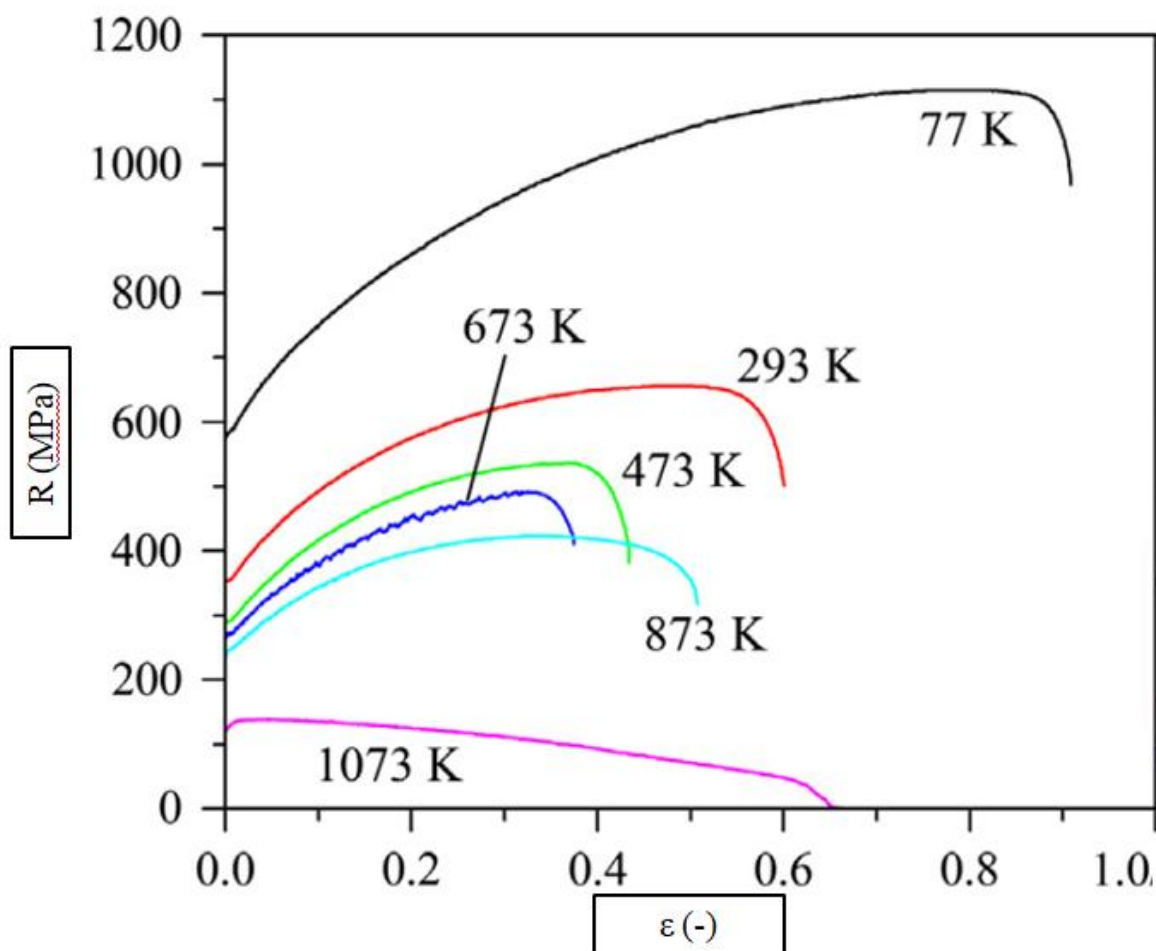
Obrázek 4.2. Srovnání meze kluzu v závislosti na teplotě dvou žárovevných HEA a niklových slitin Inconel 718 a Haynes 230. Chemické složení HEA je v tomto obrázku udáváno v at.%.
Převzato z [20].

Zachování mechanických vlastností za vysokých teplot samozřejmě není jedinou podmínkou pro vysokoteplotní aplikace materiálu. Dalšími důležitými parametry je i houževnatost a creepové chování materiálu. HEA a žárovevné HEA však nabízejí svůj potenciál, jejich chemické složení a metody tepelného zpracování mohou být dále studovány a upravovány. Pro aplikaci těchto materiálů musí být do budoucna provedeny creepové zkoušky, až poté bude možno říci, zdali jsou vhodné pro aplikace, jako jsou například komponenty proudových motorů letadel [7].

4.3 Vlastnosti za snížených teplot

Řada slitin s vysokou entropií má FCC krystalickou strukturu (např. Cantorova slitina). Tako krystalická mřížka u kovových slitin obecně vykazuje vysokou plasticitu a houževnatost a nevykazuje tranzitní lomové chování (tak jako kovy a kovové slitiny s BCC mřížkou). Nevýhodou FCC mřížky může být nižší tvrdost a pevnost v porovnání s BCC mřížkou [12]. HEA oproti konvenčním materiálům značně těží ze substitučního mechanismu zpevnění (v případě HEA jsou všechny hlavní prvky zároveň substituční) [2]. Vysoká plasticita a houževnatost tak nemusí být vždy jednoznačně určena jako "vysoká" nebo "vyšší než X" jen na základě typu mřížky. V této kapitole budou uvedeny příklady dvou HEA, které vykazují vhodné vlastnosti pro nízkoteplotní aplikace.

Na obrázku 4.3 jsou uvedeny tahové křivky Cantorovi slitiny za různých teplot. Materiál byl vyroben z taveniny, plasticity deformován a žíhán s cílem dosažení jemnozrné struktury (průměrná velikost zrna byla $4,4\ \mu\text{m}$). Plasticita tohoto materiálu se zvyšuje se snižující se teplotou (na rozmezí 77 - 673 K). Nejvyšší plasticity bylo dosaženo za teploty kapalného dusíku. Na vysoké plasticitě za snížené teploty se podílel deformační mechanismus nano dvojčatění, který se neuplatňoval za vyšších teplot [16].



Obrázek 4.3. Tahové křivky Cantorovi slitiny za teplot od 1073K do 77 K (teplota kapalného dusíku). Nejvyšší plasticity bylo dosaženo při teplotě 77 K. Převzato z [16].

Podobné chování bylo pozorováno i v případě slitiny 40Fe-25Ni-15Cr-10Co-10V (at.%). Tato slitina má hodnotu slučovací entropie 1,46R a podle definice uvedené v kapitole 1.5 může být označena za slitinu se střední entropií. Plasticita této slitiny také dosahuje vyšších hodnot za teploty kapalného dusíku, než za pokojové teploty. Fraktografickou analýzou bylo také potvrzeno, že se vzorky při tahové zkoušce porušovaly tvárným mechanismem [21].

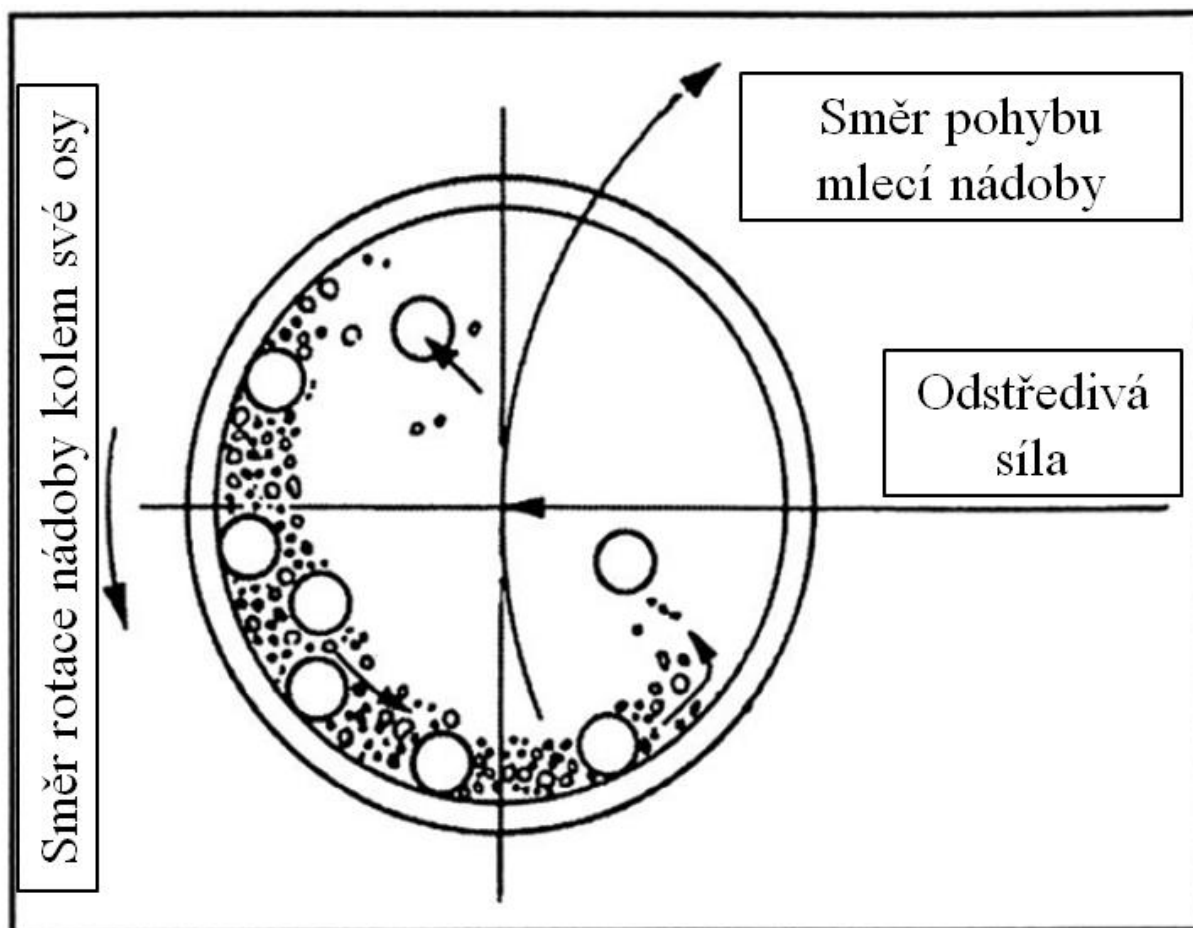
Oba uvedené příklady dokazují, že HEA mohou být vhodným kandidátem pro nízkoteplotní aplikace. Samotná plasticita však není dostačující. Pro nízkoteplotní aplikace je také důležitá lomová houževnatost materiálu, která nebyla měřena ani v jednom z uvedených zdrojů ([16][21]).

5 Experimentální výrobní metody

V této kapitole budou popsány výrobní metody, kterými byly připraveny materiály pro experimentální část.

5.1 Mechanické legování

Mechanické legování (ML) je technologie přípravy slitin z tuhé fáze. Technologie byla původně vyvinuta pro přípravu oxidačně dispersně zpevněných (ODS) slitin. V nádobě pro mechanické legování se vedle prášků nacházejí mlecí elementy (většinou koule). Pohybem nádoby dochází ke srážkám mlecích elementů o sebe a o stěny nádoby. Při těchto srážkách dochází k drcení prášků a redukci velikosti částic, ale také ke spojování částic mechanismem studeného svaru. Právě díky studeným svarům je tak možné do nádoby vložit prášky o různých chemických složeních a za daných podmínek mletí tyto prášky propojit a získat prášek o novém chemickém složení, které je kombinací chemických složení původních prášků [22]. Na obrázku 5.1 je schéma mletí v kulovém mlýně od firmy Fritsch, které ilustruje pohyb mlecích elementů a drcení částic v mlýně při srážkách.

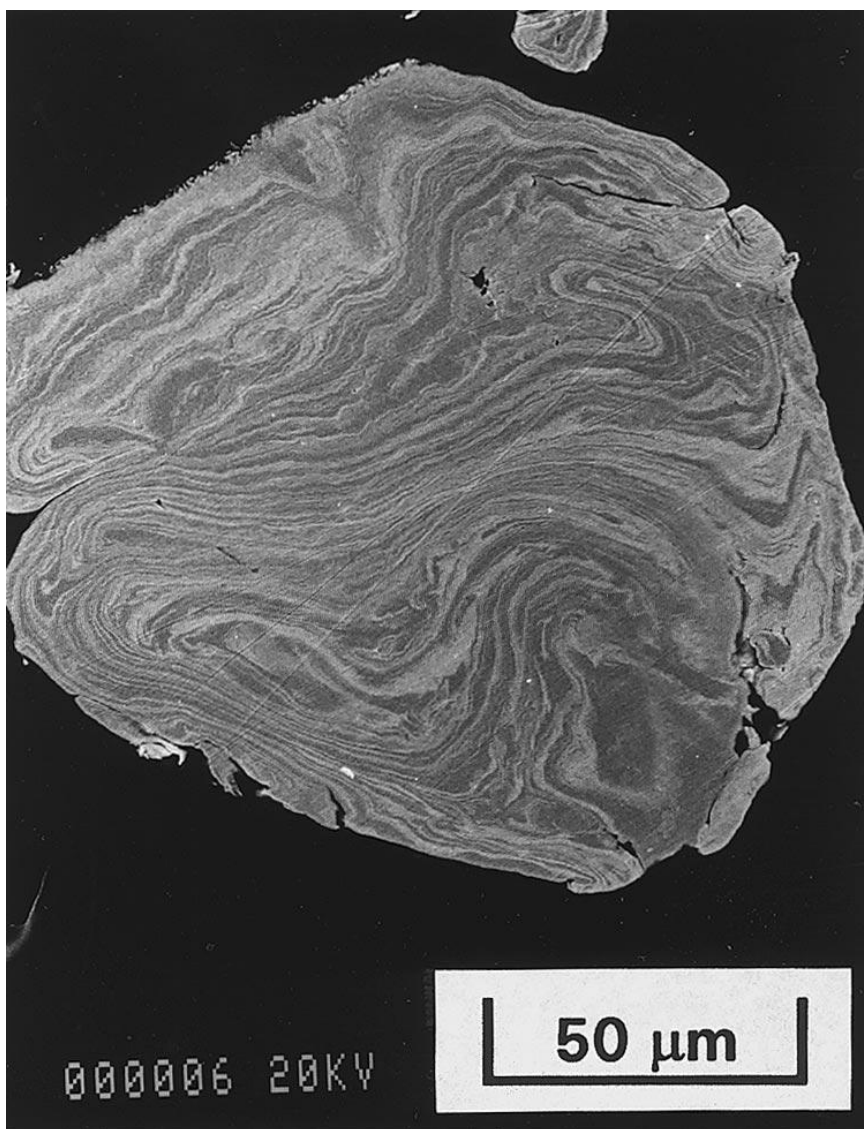


Obrázek 5.1. Schéma kulového mlýnu od firmy Fritsch. Kombinací rotačního pohybu nádoby kolem své osy a rotace kolem středu podpůrného disku je dosaženo srážek mlecích elementů (koule). Převzato z [22].

5.1.1 Mechanismus spojování částic

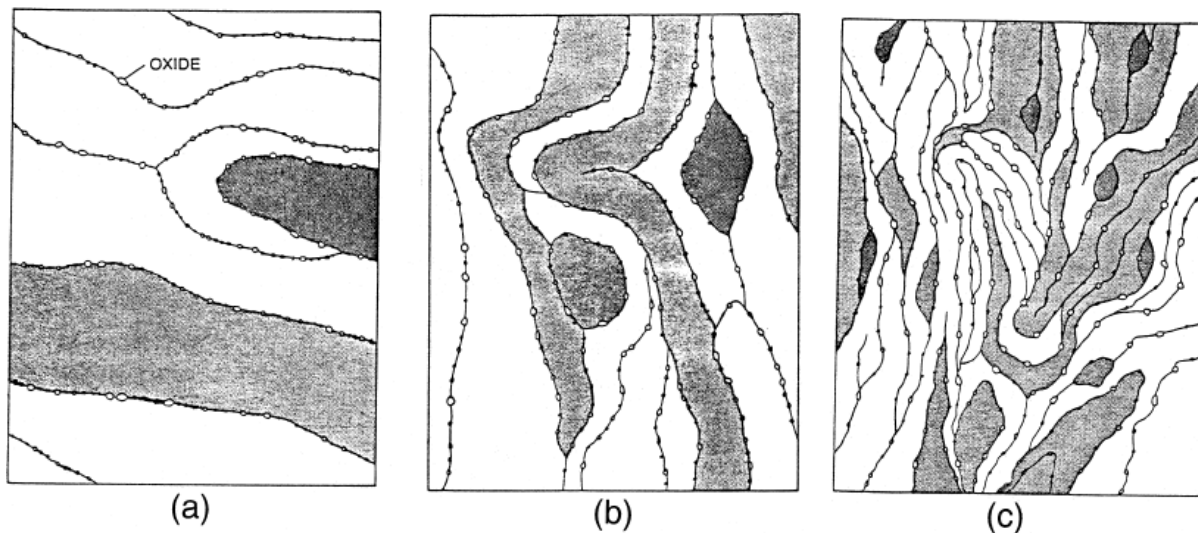
Při ML může docházet ke třem typům spojení částic podle toho, jaké částice se nacházejí v mlecí nádobě. Jedná se o spojování: tvárných částic, tvárných a křehkých částic, křehkých částic.

Obrázek 5.2 je fotografie z elektronového mikroskopu, na které se nachází částice sestavená z lamel Ag a Cu, jedná se o příklad spojení tvárných částic. Opakovanou plastickou deformací (zplošťováním) jednotlivých částic a jejich spojováním došlo k vytvoření této lamelární struktury. Při delším mletí jsou lamely jemnější, až neznatelné.



Obrázek 5.2 Lamelární struktura práškové částice složené z Ag a Cu. Příklad spojení tvárných částic. Převzato z [22].

Druhým typem je spojování tvárných částic s křehkými. Křehké částice se v průběhu mletí příliš nespojují, dochází k redukci jejich velikosti. Oproti tomu tvárné částice se v průběhu mletí spojují a tím nedochází k redukci jejich velikosti do takové míry, jako u křehkých částic. V průběhu mletí dochází k obklopení křehkých částic lamelami tvárného materiálu. Tento průběh je typický pro ODS slitiny. Průběh spojování tvárných a křehkých částic je ilustrován na obrázku 5.3.



Obrázek 5.3. Schéma postupného spojování tvárných částic s křehkými, typické pro ODS oceli. Drobné křehké částice se nacházejí na hranicích lamel tvárného materiálu. Převzato z [22].

Pokud se v mlýně nacházejí pouze křehké částice, tak dochází k redukci jejich velikosti až do nano prášku. Při velmi nízkých velikostech částic může nastat situace, kdy jsou tvrdší a křehčí částice obklopeny měkčími křehkými částicemi. Dosažení legujícího efektu je možné při mletí za vyšší teploty, která usnadní difuzi (teplota se při mletí sama zvyšuje různými vlivy, více v následující kapitole) [22].

5.1.2 Technologické parametry mechanického legování

Parametry mletí, které budou popsány v této kapitole jsou: materiál mlecí nádoby, materiál a velikost mlecích elementů, hmotnostní poměr mlecích elementů a vložených prášků, rychlost a doba mletí, mlecí atmosféra. Dalšími faktory, které budou zmíněny jsou nárůst teploty během mletí a kontaminace.

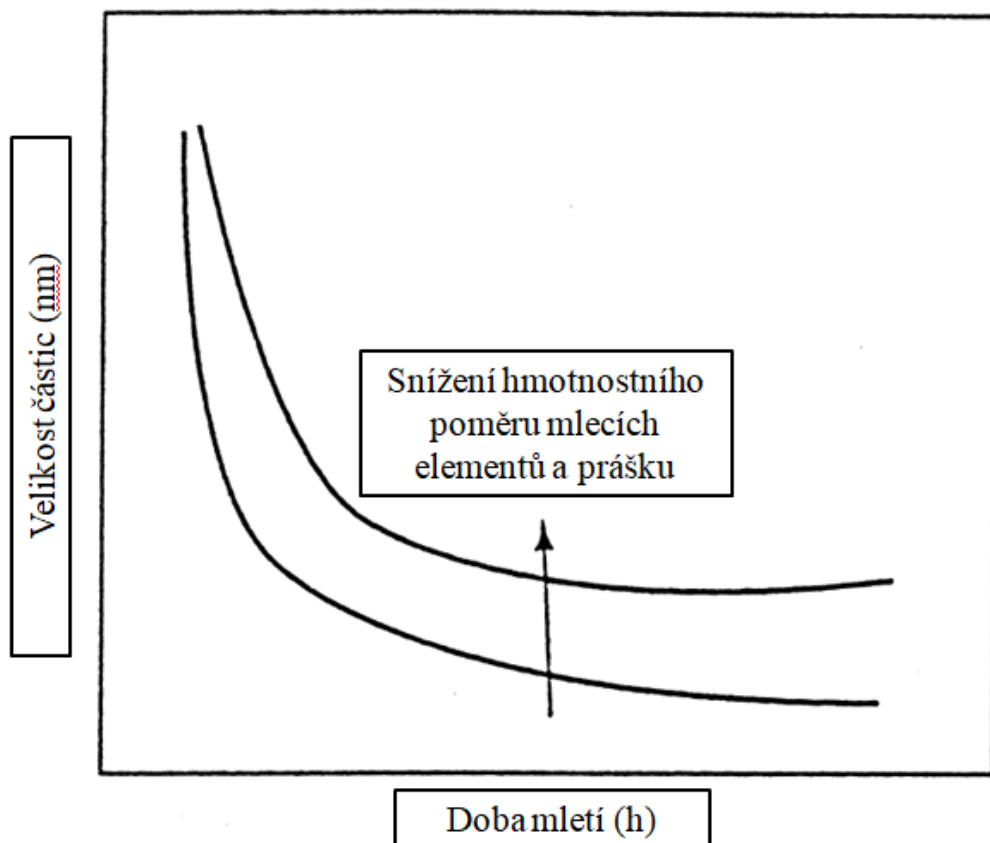
Mlecí nádoba může být vyrobena z různých materiálů, které se volí podle toho, jaké prášky budou v nádobě připravovány. Během mletí může docházet k poškozování nádoby tím více, čím tvrdší prášky jsou připravovány. Z nádoby jsou odštěpovány malé částice, které kontaminují vložené prášky. Materiál nádoby se volí tak, aby docházelo k co nejmenšímu poškozování. Pokud je materiál nádoby podobný s připravovaným práškem, není kontaminace tak závažná, protože se prášek kontaminuje částicemi s podobným chemickým složením. Mlecí nádoby mohou být vyrobeny z různých materiálů, typicky z tvrdší oceli (nástrojová, ložisková, apod.), keramiky (Al_2O_3 , ZrO_2) nebo jiných materiálů s různou tvrdostí, které jsou vhodné pro přípravu specifických prášků (Ti, Cu, apod.).

Pro materiál mlecích elementů platí stejná fakta, jako pro materiál mlecí nádoby (odolnost proti opotřebení, hrozba kontaminace, volba materiálu vzhledem k typu připravovaných prášků). Pro mlecí elementy je navíc důležité, aby měly vyšší hmotnost pro zajištění vysoko energetických nárazů, což vede k použití mlecích elementů o větším průměru, příliš vysoký průměr má však své nedostatky. Při použití příliš velkých mlecích elementů se velké množství prášku nachází v prostoru mimo kolize a nedochází tak k drcení a spojování. Mlecí elementy mohou také časem v mlecí nádobě vytvarovat "koleje", ve kterých se následně pohybují, což snižuje intenzitu mletí a může mít negativní vliv na výsledný produkt. Pro minimalizaci těchto negativních efektů je možné použití mlecích elementů o různých průměrech.

Hmotnostní poměr mlecích elementů vůči prášku je důležitý jak pro velikost výsledných částic, tak pro fáze, které se nachází ve výsledném produktu. Čím vyšší je tento poměr, tím kratší může být doba mletí pro dosažení požadované velikosti částic a jejich rovnovážného složení. Obvyklým používaným poměrem je 10:1. V případě mletí velkého objemu se používají vyšší poměry (50:1, 100:1).

Vyšší rychlost mletí zajišťuje vyšší energii nárazů. Pro každý konkrétní mlýn však existuje kritická rychlost otáčení, nad kterou jsou mlecí elementy v nádobě přitisknuty ke stěně tak silně, že nedochází k jejich nárazům o stěny, čímž se snižuje efektivita mletí. Vhodná maximální rychlost rotace mlýnu je těsně pod touto kritikou hranicí.

Doba mletí prášku je velmi závislá na všech ostatních technologických parametrech a na požadovaném výsledku mletí. Delší doba mletí vede ke snížení velikosti částic a k vyšší homogenizaci chemického složení. Hmotnostní poměr, rychlost a doba mletí jsou kritickými parametry, které mají největší vliv na velikost a homogenitu výsledného produktu. Vliv doby mletí a použitého hmotnostního poměru je ilustrován na obrázku 5.4.



Obrázek 5.4. Vliv doby mletí na velikost částic výsledného produktu. Snížením hmotnostního poměru mlecích elementů vůči prášku vede především ke zvýšení minimální možné velikosti výsledného prášku. Převzato z [22].

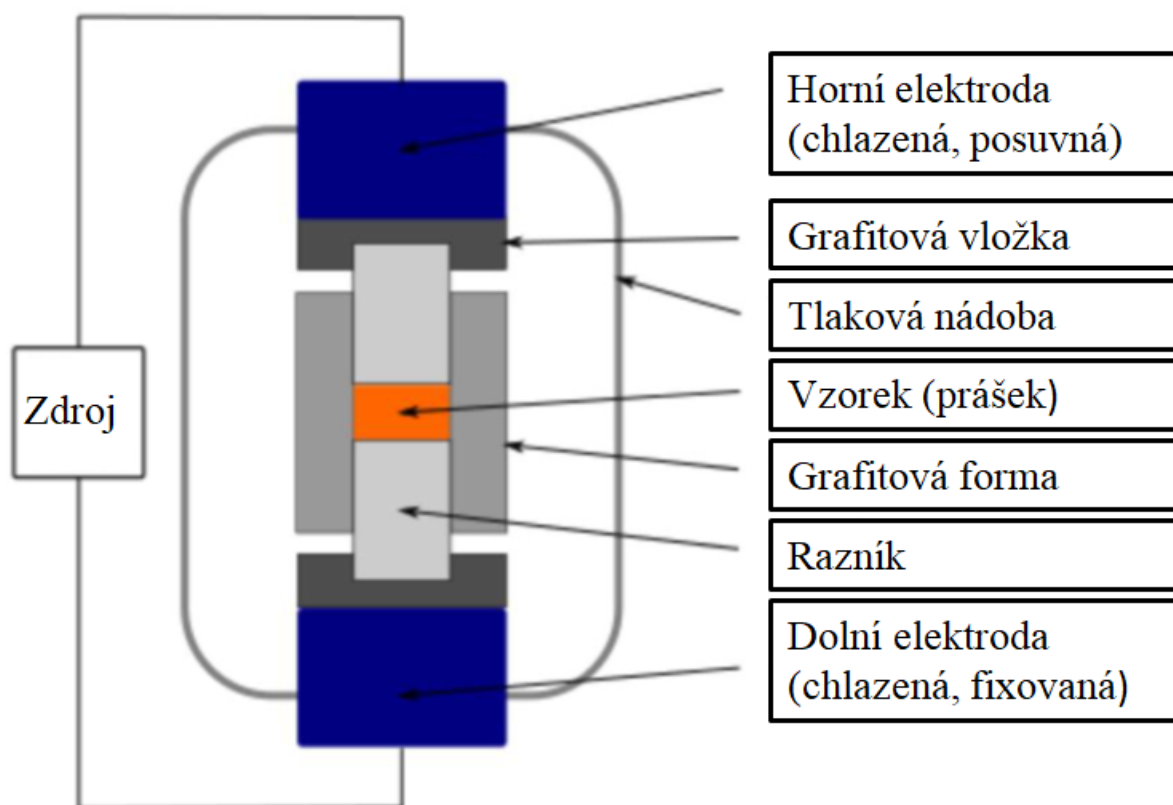
Mlecí atmosféra má největší vliv na kontaminaci prášku. Plnění mlecí nádoby a mletí proto většinou probíhá v inertní atmosféře (Ar, N₂, apod.). Do nádoby může být také záměrně zavedena atmosféra, která bude reagovat s připravovaným práškem. Tímto způsobem je možno docílit například tvorby nitridů v připravovaném prášku.

Během mletí dochází k zahřívání nádoby a jejího obsahu. Nárůst teploty je způsoben jednak energií nárazů mlecích elementů, ale také vlivem možných exotermních reakcí při spojování částic (tvorba intermetalických fází). Nárůst teploty vlivem energie nárazů nebývá až tak vysoký. Celkovou dobu mletí je možné rozdělit na kratší časové celky, mezi kterými je ponechána prodleva pro zchladnutí nádoby.

Kontaminace již byla několikrát zmíněna, jedná se o závažný problém. Pro omezení kontaminace musí být zvolena nádoba z vhodného materiálu a vhodná mlecí atmosféra. Nádoba musí být dobře uzavřená, aby během mletí nedocházelo k výměně atmosféry uvnitř nádoby a vně. Nežádoucí prvky se mohou do nádoby dostat i se vstupními prášky, které nejsou vždy 100% čisté. Během mletí prášek často ulpívá na mlecích elementech. Pro extrakci tohoto prášku musí být do nádoby zavedena čistící složka (např. etanol), se kterou se prášek mele v posledním krátkém intervalu. Během čistění stále dochází ke kolizím a nádoba se stále zahřívá, může tudíž dojít k rozkladu čistící složky a kontaminaci prášku [22].

5.2 Spark Plasma Sintering (SPS)

Metoda spark plasma sintering je technologie, která slinuje prášek kombinovaným vlivem teploty, tlaku a elektrického proudu. Tato metoda umožňuje velmi rychlý ohřev (až $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$), díky kterému je zajištěna nízká míra hrubnutí zrn výsledného slinutého materiálu. Je možné se setkat s různými názvy pro tuto metodu: Field Assisted Sintering Technology (FAST), Plasma Activated Sintering (PAS), apod. Na obrázku 5.5 je uvedeno schéma ilustrující sestavu SPS technologie. Vzorek prášku je umístěn v grafitové nádobě mezi dvěma razníky. Tyto razníky mohou v procesu slinování působit tlakem na prášek a prochází jimi stejnosměrný proud. Vlivem působení elektrického proudu se zahřívají razníky, grafitová nádoba a vzorek. Po dosažení požadované slinovací teploty probíhá výdrž na teplotě. Metoda je rychlá (výdrž na slinovací teplotě je obvykle jen několik minut) a kombinací aplikované teploty a tlaku je možno dosáhnout vysokého zhutnění prášku s nízkou mírou hrubnutí zrna i za nižších slinovacích teplot [23][24]. Existuje rozdíl mezi slinováním vodivých a nevodivých prášků. Vodivým práškem prochází proud a ohřev probíhá od středu vzorku k jeho vnějším okrajům. V případě nevodivého prášku vzorkem proud neprochází, ohřívají se razníky a grafitová nádoba, ohřev vzorku probíhá od jeho stěn směrem ke středu [25]. V následujících podkapitolách budou shrnuty vlivy jednotlivých faktorů na výsledné parametry vzorků slinutých touto metodou.



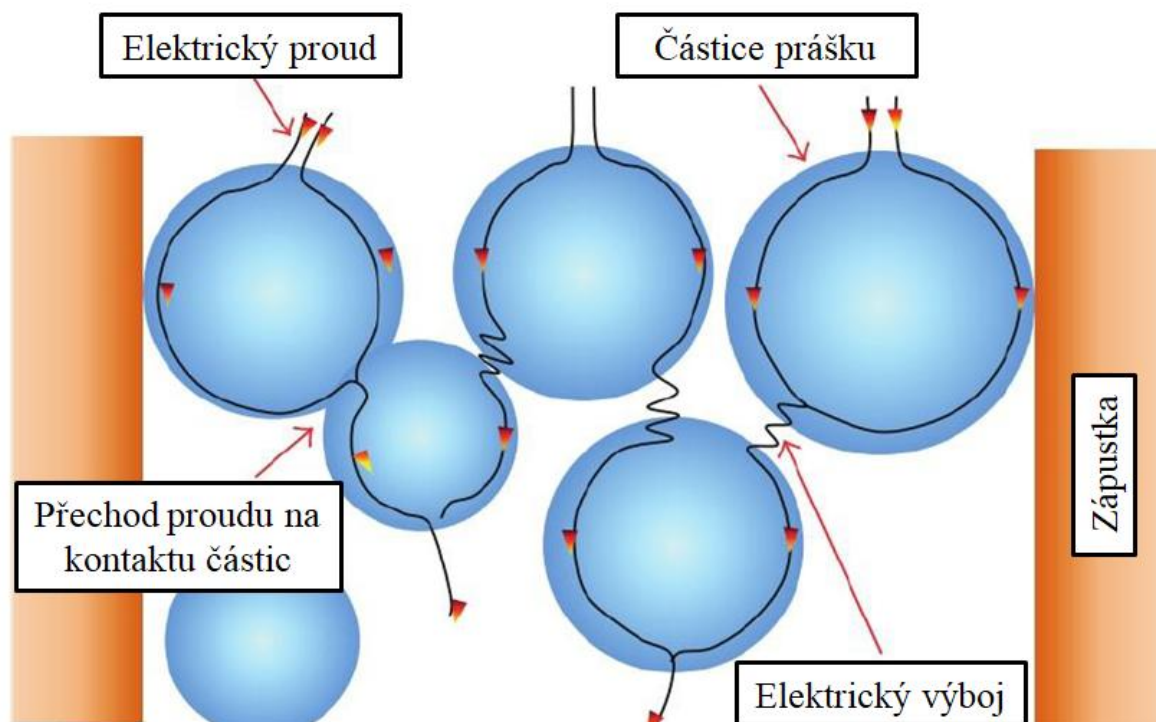
Obrázek 5.5 Schéma sestavy SPS, zdroj - stejnosměrný proud. Převzato z [23].

5.2.1 Vliv rychlosti ohřevu a Joulovo teplo

Rychlost ohřevu má vliv zejména na velikost zrn slinutého vzorku, ale také může mít vliv na zhutnění. Při vyšších rychlostech ohřevu může docházet ke zvýšení intenzity povrchové difuze, jejíž hnací silou je vysoký teplotní gradient mezi přímo a nepřímo ohřívanou částí vzorku. Při SPS procesu se děje velké množství fyzikálních dějů v jeden okamžik, je velmi složité od sebe tyto vlivy separovat. Z tohoto důvodu neexistuje jasná shoda výsledků různých experimentů, prováděných na různých materiálech a za různých podmínek SPS procesu (rychlost ohřevu, vodivost prášku, tvarové parametry práškových částic, apod.). V případě vlivu rychlosti ohřevu však panuje shoda, že zvýšení rychlosti vede k výraznějšímu omezení hrubnutí zrna a může vést i k vyššímu zhutnění. Byly pozorovány i případy, kdy příliš rychlý ohřev vedl k nižšímu zhutnění u nano částicových prášků. Vysoký teplotní gradient vedl ke slinutí povrchu, zatímco střed vzorku zůstal porézní. Rychlý ohřev je způsoben především Joulovým teplem Q (rovnice 5.1), elektrický proud je veden razníky do grafitové formy a do vzorku (jedná-li se o vodivý prášek) [23][24]. Obrázek 5.6 ilustruje situaci, kdy prochází proud mezi dvěma dotýkajícími se částicemi. V místě přechodu mezi těmito částicemi dochází ke snížení průřezu kterým je proud veden. V tomto zúžení dochází k intenzivnějšímu ohřevu a tvorbě krčku, což vede ke spojení částic [23].

$$Q = I^2 \times R \times t \quad 5.1$$

kde: Q je teplo (J)
 I je elektrický proud (A)
 R je elektrický odpor (Ω)
 t je čas (s)



Obrázek 5.6 Ilustrace průchodu proudu práškovými částicemi. Převzato z [23].

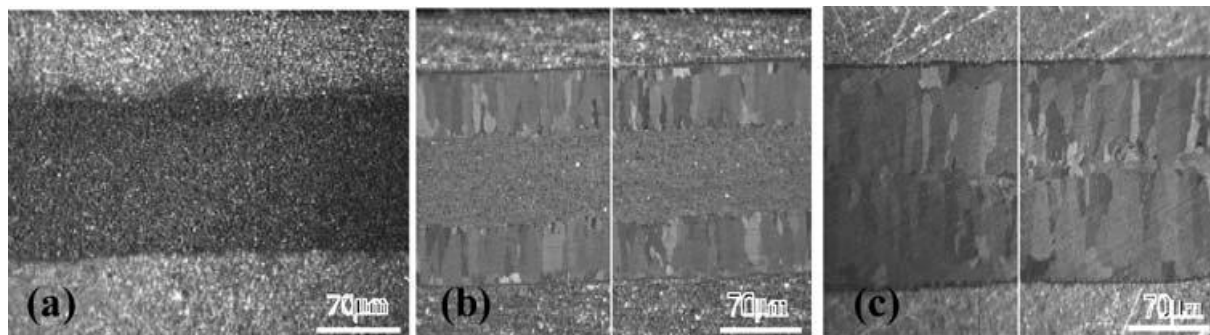
5.2.2 Vliv elektrického pole

Během SPS procesu se vzorek nachází v elektrickém poli, které působí mezi razníky. Jak již bylo zmíněno v předchozí podkapitole, je velmi obtížné v rámci SPS procesu separovat příspěvek jednotlivých vlivů. Je však možné dokázat, že přítomnost elektrického pole má vliv na transport hmoty. Rovnice 5.2 charakterizuje difuzní tok J_i .

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \left[\frac{RT \delta \ln C_i}{\delta x} + F \times z_i \times E \right] \quad 5.2$$

kde: J_i je difuzní tok složky i ($t^{-1} \times m^{-2}$)
 D_i je difuzní koeficient složky i ($m^2 \times s^{-1}$)
 C_i je koncentrace složky i (at.%)
 x je vzdálenost ve směru difuze (m)
 F je Faradayova konstanta ($C \times mol^{-1}$)
 z_i je náboj difundující složky i (C)
 E je elektrické pole ($N \times C^{-1}$)

Část rovnice $\frac{RT \delta \ln C_i}{\delta x}$ charakterizuje vliv teploty na transport hmoty a část $F \times z_i \times E$ vliv přítomnosti elektrického pole. Na obrázku 5.7 jsou znázorněny výsledky experimentu, který potvrzuje význam elektrického pole. V tomto experimentu byl materiál složený ze dvou vrstev Al a mezivrstvy Au, podroben žíhání za teploty 450°C po dobu 4h, nejdříve bez přítomnosti elektrického pole, následně v přítomnosti slabšího a silnějšího pole. Tento experiment nemůže kvantifikovat vliv elektrického pole při SPS procesu, slouží jako důkaz existence tohoto vlivu [24].



Obrázek 5.7. Výsledné struktury vrstveného materiálu Al/Au/Al. a) po tepelném zpracování bez přítomnosti elektrického pole, bez vzniku intermetalické vrstvy, b) po tepelném zpracování v elektrickém poli $J=510 \text{ A/cm}^2$, došlo k vytvoření intermetalických vrstev na rozhraních kovů, c) po tepelném zpracování v elektrickém poli $J=1020 \text{ A/cm}^2$, intermetalické vrstvy počínající na rozhraních jsou spojeny. Bílé čáry na b) a c) charakterizují orientaci elektrického pole. Převzato z [24].

5.2.3 Vliv aplikovaného tlaku

Díky přítomnosti tlaku v SPS procesu dochází hlavně k vyššímu zhutnění vzorku, tlak může mít i pozitivní vliv na hrubnutí zrn (omezuje hrubnutí, narušuje aglomeráty). Tlak a teplota mají podobné vlivy a je možno sebou tyto parametry nahrazovat, lépe řečeno se navzájem doplňují. Vyšší mírou tlaku, je možné nahradit nutnost příliš vysoké slinovací teploty (tento fakt napomáhá jednak při slinování materiálů s nízkou teplotou tavení, ale může vypomoci i v případě materiálů, které naopak vyžadují příliš vysoké teploty slinování). Vyšší zhutnění vzorku má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti materiálu. Vliv tlaku je možno charakterizovat rovnicí 5.3, která vyjadřuje zhutnění vzorku [24].

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)dt} = B \left(g \frac{\gamma}{x} + P \right) \quad 5.3$$

kde: ρ je hustota ($\text{kg} \times \text{m}^{-3}$)

t je čas (s)

B je koeficient zahrnující teplotu a difuzivitu

g je geometrická konstanta charakterizující tvar částic

γ je povrchová energie částic ($\text{J} \times \text{m}^{-2}$)

x je velikost částic (m)

P je aplikovaný tlak (MPa)

Rovnice má opět dvě významné části. Část $g \frac{\gamma}{x}$ vyjadřuje vliv parametrů použitého prášku. Nižší velikost práškových částic má pozitivní vliv na zhutnění, stejně jako tlak. Samotná přítomnost tlaku nemusí mít vždy vliv. Pokud je prášek velmi jemný (nanoprášek), nemusí se nízké hodnoty tlaku na zhutnění vůbec projevit, protože samotná geometrie práškových částic zajistí vysokou míru zhutnění. [24] uvádí výsledek experimentu, kde byl testován vliv tlaku na zhutnění prášku ZrO_2 . U jemnějšího prášku, s velikostí částic 6 nm, nebyl zaznamenán pozitivní vliv tlaku na zhutnění, dokud aplikovaný tlak nebyl zvýšen na 30 MPa. V případě prášku s velikostí částic 10 nm, stačilo aplikovat tlak 10 MPa pro pozorovatelnou změnu na zhutnění. Článek [24] však neuvádí, do jaké míry došlo ke zhutnění, zmiňuje pouze hranice, kdy došlo k pozorovatelné změně. Rovnice 5.4 kombinuje vliv tlaku a přítomnosti elektrického pole. Vyjadřuje změnu chemického potenciálu v závislosti na těchto dvou proměnných. Tlak a elektrické pole zvyšují celkový chemický potenciál, což může napomáhat tvorbě krčků při slinování [24].

$$\mu'_i = \mu_i^0 - \sigma_n \times \Omega_i + e \times z_i \times \phi \quad 5.4$$

kde: μ'_i je celkový chemický potenciál ($\text{J} \times \text{mol}^{-1}$)

μ_i^0 je standardní chemický potenciál prvku i ($\text{J} \times \text{mol}^{-1}$)

σ_n je mechanické napětí (MPa)

Ω_i je obsah prvku i (at.%)

e je náboj elektronu (C)

z_i je valence prvku

ϕ je lokální elektrický potenciál (V)

Teplota, geometrie práškových částic a tlak mají největší vliv na zhutnění vzorku a velikost zrna, čímž ovlivňují všechny výsledné vlastnosti materiálu. Vhodnou kombinací slinovací teploty, geometrie práškových částic a tlaku lze dosáhnout 100% zhutnění. Pokud je prášek hrubý, je možné tlakem kompenzovat tento nedostatek (do určité míry) [23][24].

5.2.4 Vliv plazmatu a pulsujícího proudu

Metoda SPS dostala název podle přítomnosti plazmatu v tomto procesu. Na obrázku 5.6 je znázorněna situace, kdy jsou dvě částice blízko u sebe, ale nedotýkají se. V takovém případě, prochází-li proud práškem, se jedna z částic nabíjí. Při dostatečném nabití a dostatečně vysokém rozdílu potenciálů mezi částicemi dojde k přeskočení jiskry. Při tomto jiskření má být dosažena teplota na povrchu částic až 10 000 °C. V takových podmínkách dojde k odpaření jednotlivých složek obou částic, přesunu hmoty a k vytvoření krčku. Přítomnost plazmatu je však velmi diskutabilní. SPS se často používá pro slinování nevodivých prášků. Jelikož tyto prášky nevedou elektrický proud, není možné aby došlo k situaci, kdy se částice nabíjí a dojde k přeskočení jiskry. Dalším argumentem proti přítomnosti plazmatu je nízká pravděpodobnost výskytu dvou částic tak izolovaných od všech ostatních, aby pro jednu z nich nastaly vhodné podmínky pro nabití. Zvláště pokud je na prášek aplikován tlak, který všechny částice přimáčkne více k sobě a do vysoké míry eliminuje možnost výskytu dvou izolovaných částic (či aglomerátů) [23][24]. Bylo provedeno mnoho experimentů, které se soustředily na potvrzení či vyvrácení vlivu plazmatu. V [23] je uvedeno několik experimentů, kde byly testovány vodivé i nevodivé prášky s celkovým závěrem, že plazma se v SPS procesu nenachází, nebo že jeho vliv je v porovnání s ostatními vlivy zanedbatelný [23][24].

Se stejnosměrným proudem je možno pulzovat. Vliv tohoto pulzování je však také diskutabilní. Zdroje [23] a [24] uvádí, že pulzující proud nemá podstatný vliv na vlastnosti výsledného materiálu. Z experimentů v [25] však vyplývá, že vhodné parametry pulzování (doba proudu a doba pauzy) mohou vést ke zlepšení mechanických vlastností výsledného materiálu.

6 Experimentální část

6.1 Příprava a analýza prášku

Cestou mechanického legování byly připraveny 3 slitiny – $\text{Co}_{1,5}\text{Cr}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_{1,5}\text{Ti}_x$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$). Pro označení této slitiny bude dále používáno označení **G-Tix** ($G = \text{Co}_{1,5}\text{Cr}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_{1,5}$, Tix = obsah Ti v molech). Prášky čistých kovů byly naváženy v daném poměru podle tabulky 6.1, s cílem připravit 100g jednofázového prášku. Výrobci a specifická označení použitých prášků jsou uvedena v tabulce 6.2. V kapitole 2 byly zmíněny empirické vztahy pro výpočet parametrů, podle kterých lze předpovídat výslednou strukturu vícesložkových slitin. V tabulce 6.3 jsou uvedeny hodnoty těchto parametrů pro slitiny G-Tix.

Slitina	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
G-Ti0,3 (mol)	1,5	1	1	1,5	0,3
G-Ti0,3 (at.%)	28,30	18,87	18,87	28,30	5,66
G-Ti0,3 (hm.%)	29,60	17,41	18,70	29,48	4,81
G-Ti0,5 (mol)	1,5	1	1	1,5	0,5
G-Ti0,5 (at.%)	27,27	18,18	18,18	27,27	9,09
G-Ti0,5 (hm.%)	28,68	16,87	18,12	28,56	7,77
G-Ti0,7 (mol)	1,5	1	1	1,5	0,7
G-Ti0,7 (at.%)	26,32	17,54	17,54	26,32	12,28
G-Ti0,7 (hm.%)	27,82	16,36	17,57	27,70	10,54
M (g/mol)	58,9	52,0	55,8	58,7	47,9
r atomu (Å)	1,25	1,28	1,26	1,24	1,47

Tabulka 6.1. Chemické složení slitin G-Tix v molech, atomárních procentech a hmotnostních procentech. Je uvedena i molární hmotnost jednotlivých prvků a jejich atomový poloměr [27].

Prvek	Výrobce	Označení produktu
Co	Alfa Aesar	Cobalt powder, -325 mesh, 99.5%, LOT:W08B011
Cr	Alfa Aesar	Chromium powder, -325 mesh, 99%, LOT:S18A034
Fe	Aldrich	Nickel powder, <50µm, 99.7%, Lot # MKBR6365V
Ni	Aldrich	Iron puriss. p.a., carbonyl-Iron powder, ≥99.5% Lot # MKBS9265V
Ti	Alfa Aesar	Titanium powder, -325 mesh, 99.5%, LOT:W17A045

Tabulka 6.2. Výrobci a označení použitých prášků.

Veličina	G-Ti0,3	G-Ti0,5	G-Ti0,7
$S_{\text{sluč}}$ (J/Kmol)	12,524	12,858	13,060
$S_{\text{sluč}}/R$ (-)	1,51	1,55	1,57
$H_{\text{sluč}}$ (kJ/mol)	-8,195	-10,740	-12,921
T_i (K)	1852,5	1855,7	1858,7
Ω	2,831	2,222	1,879
VEC	8,25	8,09	7,95
Krystalová mřížka	FCC	FCC	FCC (+BCC)
Průměrný poloměr atomů r (Å)	1,26	1,27	1,28
Ideální mřížkový parametr a (Å)	3,568	3,589	FCC 3,609; BCC 2,552
δr (%)	4,09	5,03	5,71

Tabulka 6.3. Predikce některých vlastností slitin G-Ti_x a vypočtené hodnoty parametrů VEC, Ω a δr . Vzorce použité pro výpočet jednotlivých veličin jsou uvedeny v kapitole 2. Hodnoty pro výpočet $H_{\text{sluč}}$ byly čerpány z [8] a [27], pro T_i , r a ρ z [11].

Podmínky mletí, slinování a žíhání byly zvoleny na základě předchozích experimentů prováděných na Ústavu Materiálových Věd a Inženýrství na slitině se stejným chemickým složením jako G-Ti_{0,5} [32].

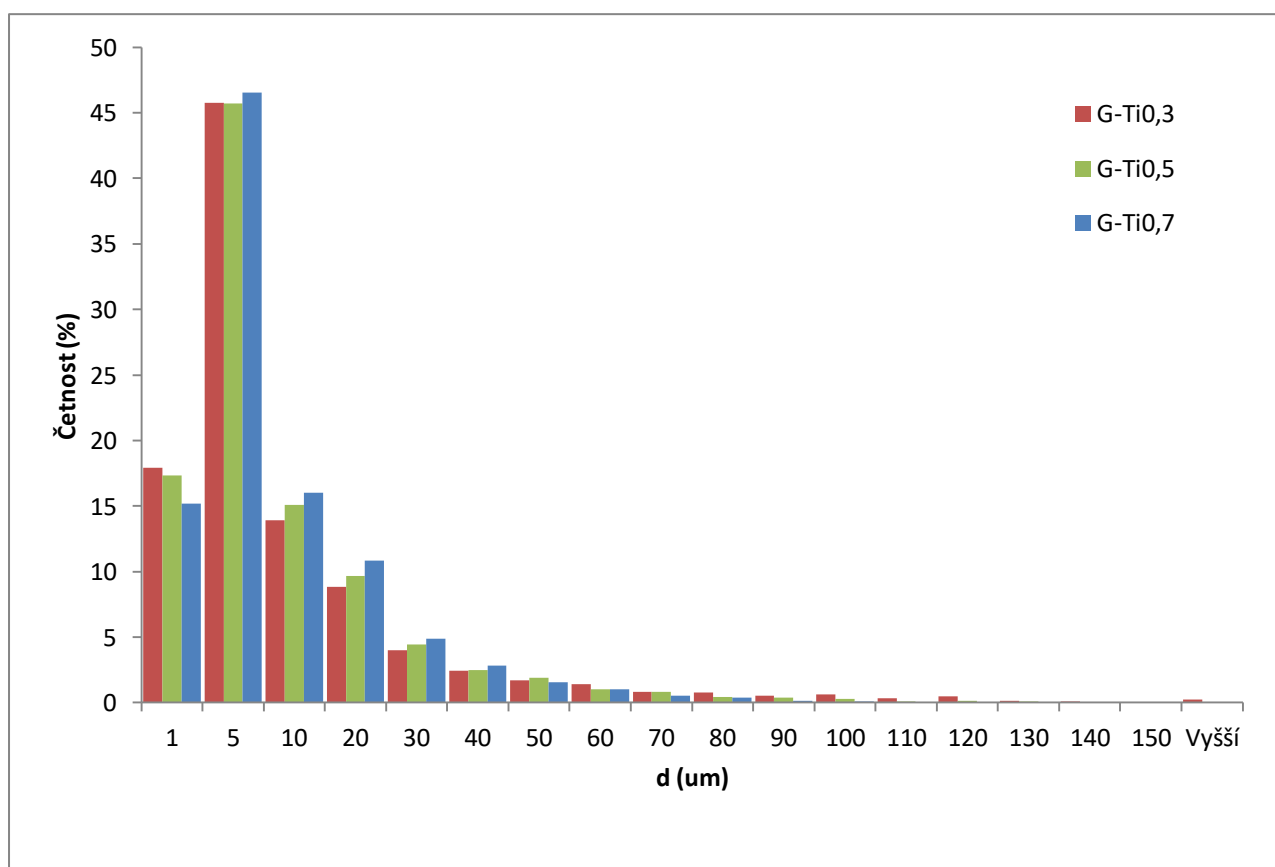
Navážené prášky čistých prvků byly vloženy do mlecí nádoby společně s 500 g mlecích koulí o průměru 15 mm a 500 g mlecích koulí o průměru 20 mm (hmotnostní poměr mlecích elementů a prášku 10:1). Mlecí nádoba byla po uzavření napuštěna inertním plynem (N₂) pro omezení oxidace v průběhu mletí. Mletí proběhlo v mlýně Pulverisette 6 od firmy Fritsch. Doba mletí všech prášků byla 35 hodin (po každé hodině mletí následovala 30 minutová pauza pro zchladnutí mlecí nádoby), při 250 otáčkách za minutu. Po primárním mletí byl prášek přilnutý na mlecích koulích, následovalo čištění. Do nádoby bylo přidáno 100 ml etanolu s následným mletím po dobu 1 hodiny při 250 otáčkách za minutu. Po tomto čištění následovala separace hotových prášků od etanolu, obsah mlecí nádoby byl filtrován přes filtrační papír, prášky na filtračním papíru byly následně vysušeny za podmínek 60°C/1h. Z hotových prášků byly připraveny metalografické vzorky, na kterých byla **měřena velikost částic** s pomocí softwaru ImageJ a následně byla provedena kontrola **rozložení prvků v částicích** metodou **EDS** (elektronová disperzní spektroskopie).

6.1.1 Měření velikosti částic

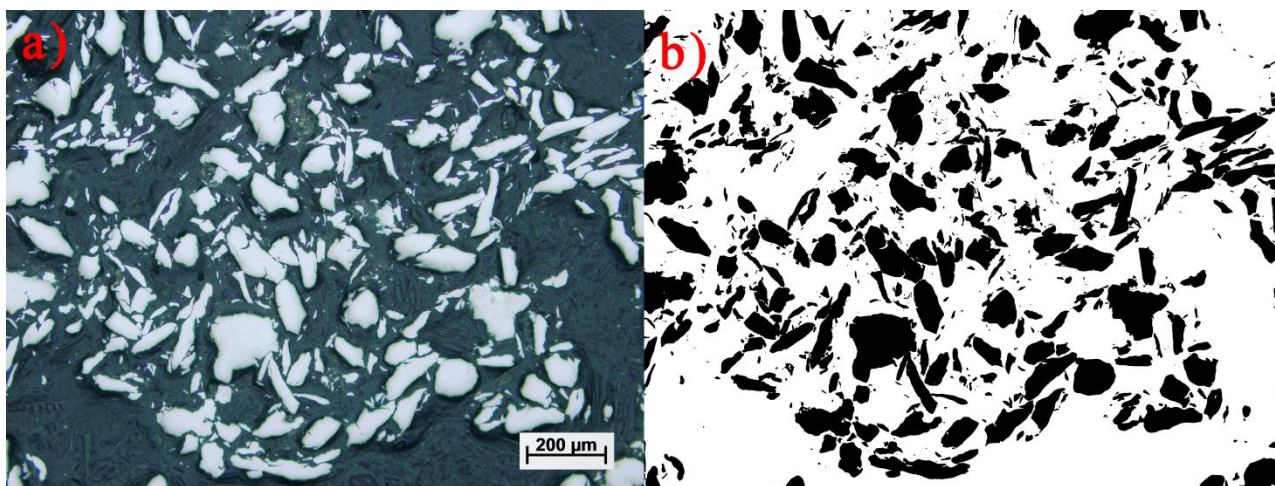
Měření velikosti částic bylo provedeno na snímcích ze světelného mikroskopu se zvětšením 100×. Pro každou ze slitin G-Tix byly pořízeny a analyzovány 3 snímky. Software ImageJ umožňuje při správném prahování snímku analyzovat velikost částic. Na obrázku 6.1 je příklad tohoto postupu. Po prahování jsou následně měřeny plochy jednotlivých černých oblastí - práškových částic. Možným nedostatkem tohoto způsobu měření je fakt, že někdy jsou **částice velmi blízko u sebe** a software mezi nimi nedokáže rozeznat jasnou hranici. **Tyto částice, či shluky částic jsou následně vyhodnoceny jako jedna větší částice.** Příklady dalších výbrusů prášků slitin G-Tix, na kterých byla prováděna analýza velikosti částic, jsou obrázky 6.2 - 6.4. Průměrná velikost částic je uvedena v tabulce 6.4. Distribuce velikosti částic je znázorněná na grafu 6.1.

Slitina	d (μm)	d _{max} (μm)
G-Ti0,3	10,68 ± 20,96	249,80
G-Ti0,5	9,08 ± 15,95	154,36
G-Ti0,7	8,27 ± 12,70	141,19

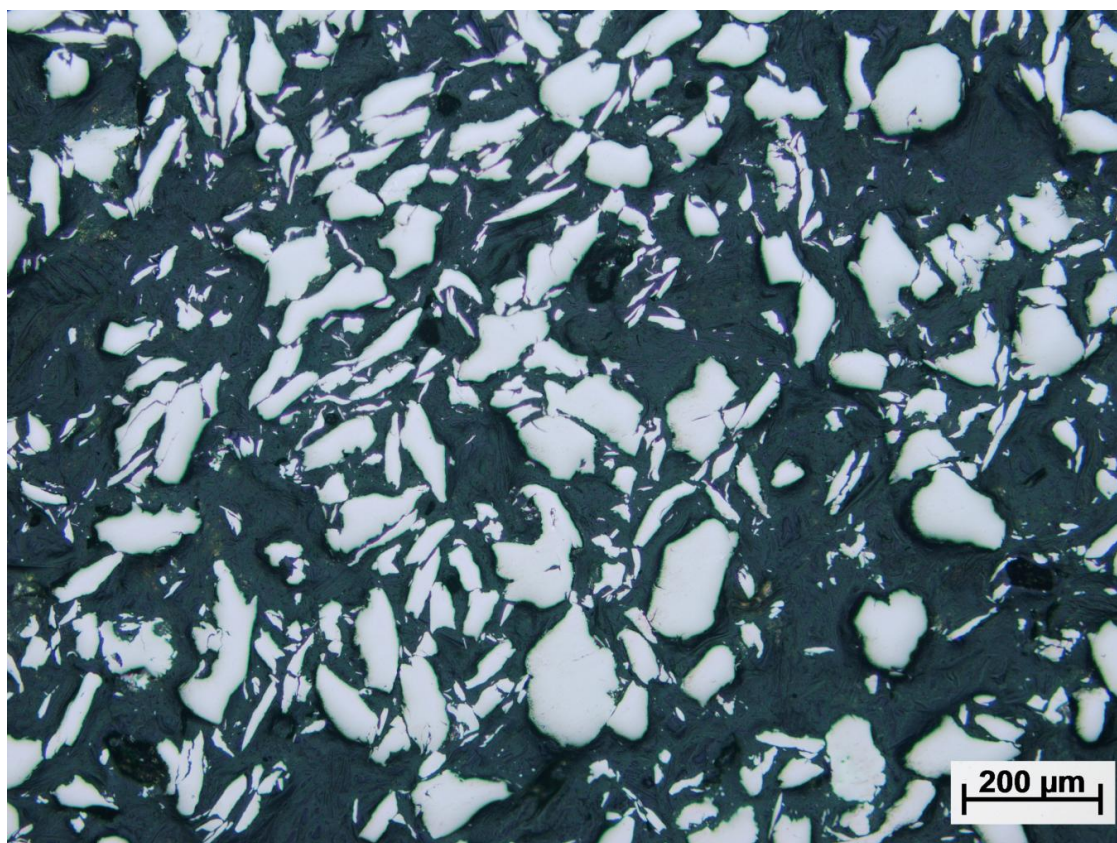
Tabulka 6.4. Střední hodnota velikosti částic se směrodatnou odchylkou a velikost největších zjištěných částic pro jednotlivé prášky slitin G-Tix. Slitina G-Ti0,3 má nejhrubší částice s nejvyšší odchylkou.



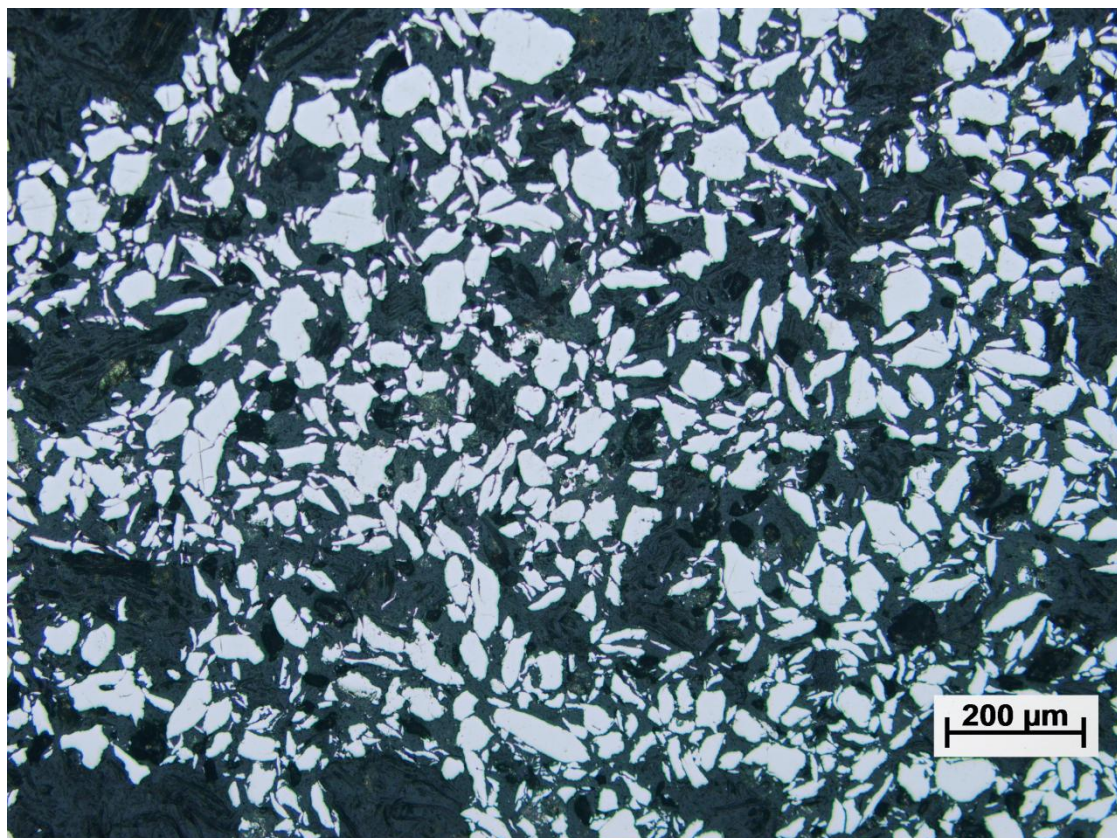
Graf 6.1. Histogram velikosti práškových částic slitin G-Tix. Slitina G-Ti0,3 má nejvyšší četnost částic v rozmezí 1 - 5 μm. Má však ale vyšší četnost částic větších než 60 μm než ostatní slitiny.



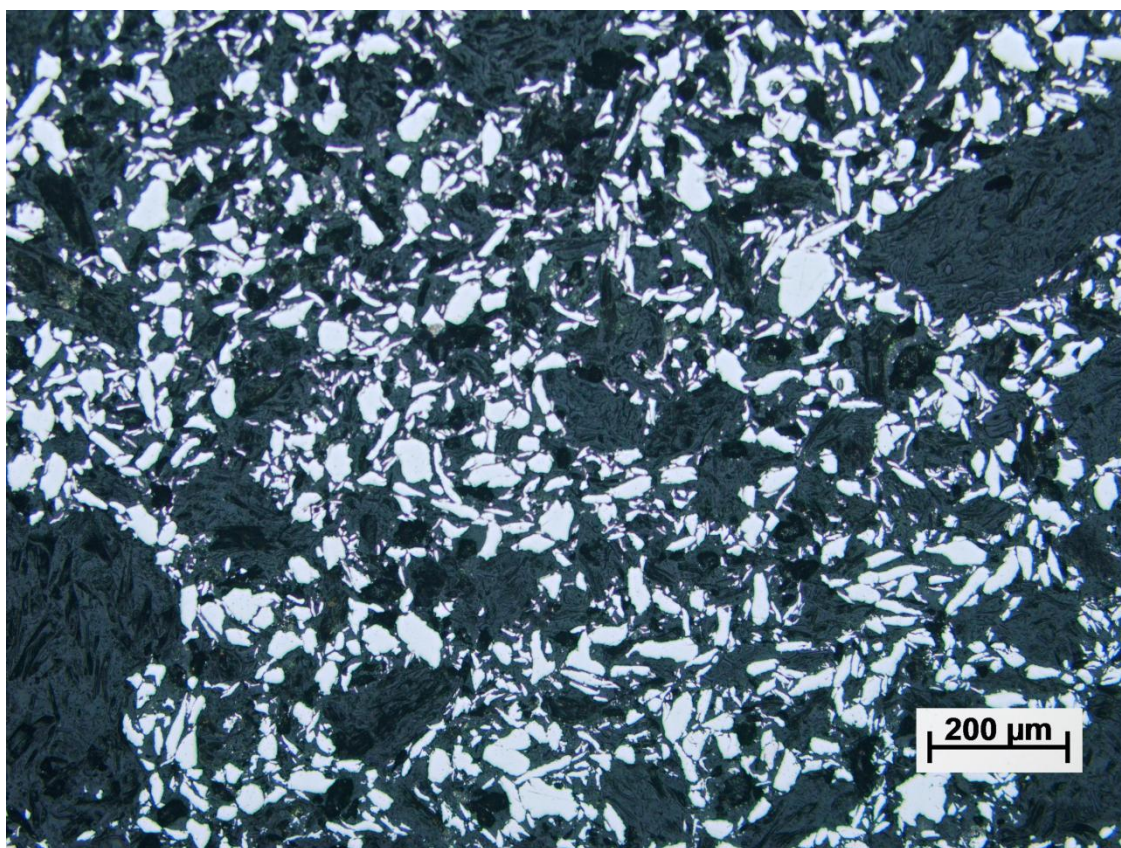
Obrázek 6.1. a) Původní snímek prášku slitiny G-Ti_{0,3}, zvětšení 100×, b) prahování původního snímku a). Software ImageJ vyhodnocuje černé uzavřené plochy, následně vypisuje plochu jednotlivých částic a jejich počet.



Obrázek 6.2. Prášek slitiny G-Ti_{0,3}, zvětšení 100×.



Obrázek 6.3. Prášek slitiny G-Ti0,5, zvětšení 100×.

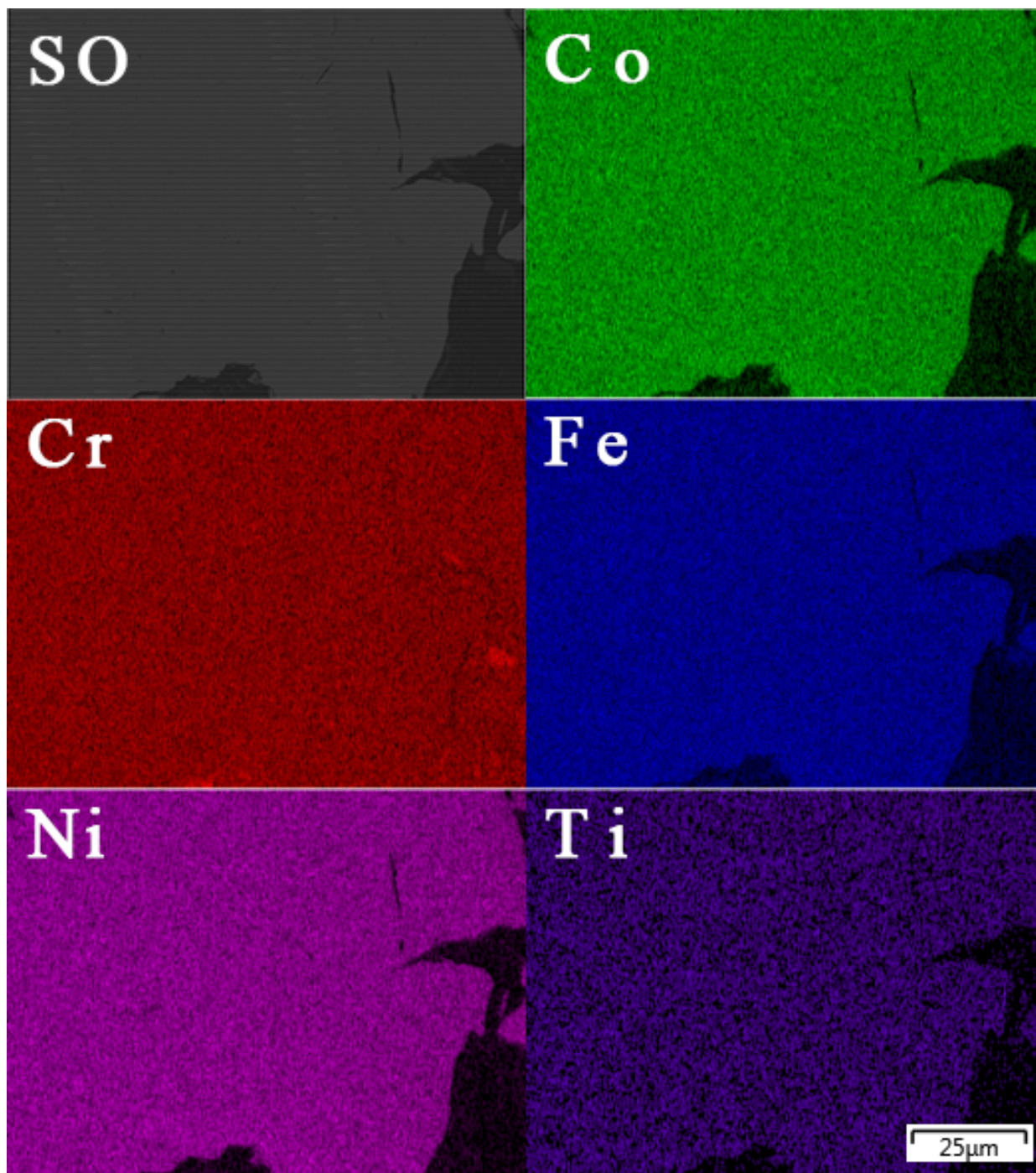


Obrázek 6.4. Prášek slitiny G-Ti0,7, zvětšení 100×.

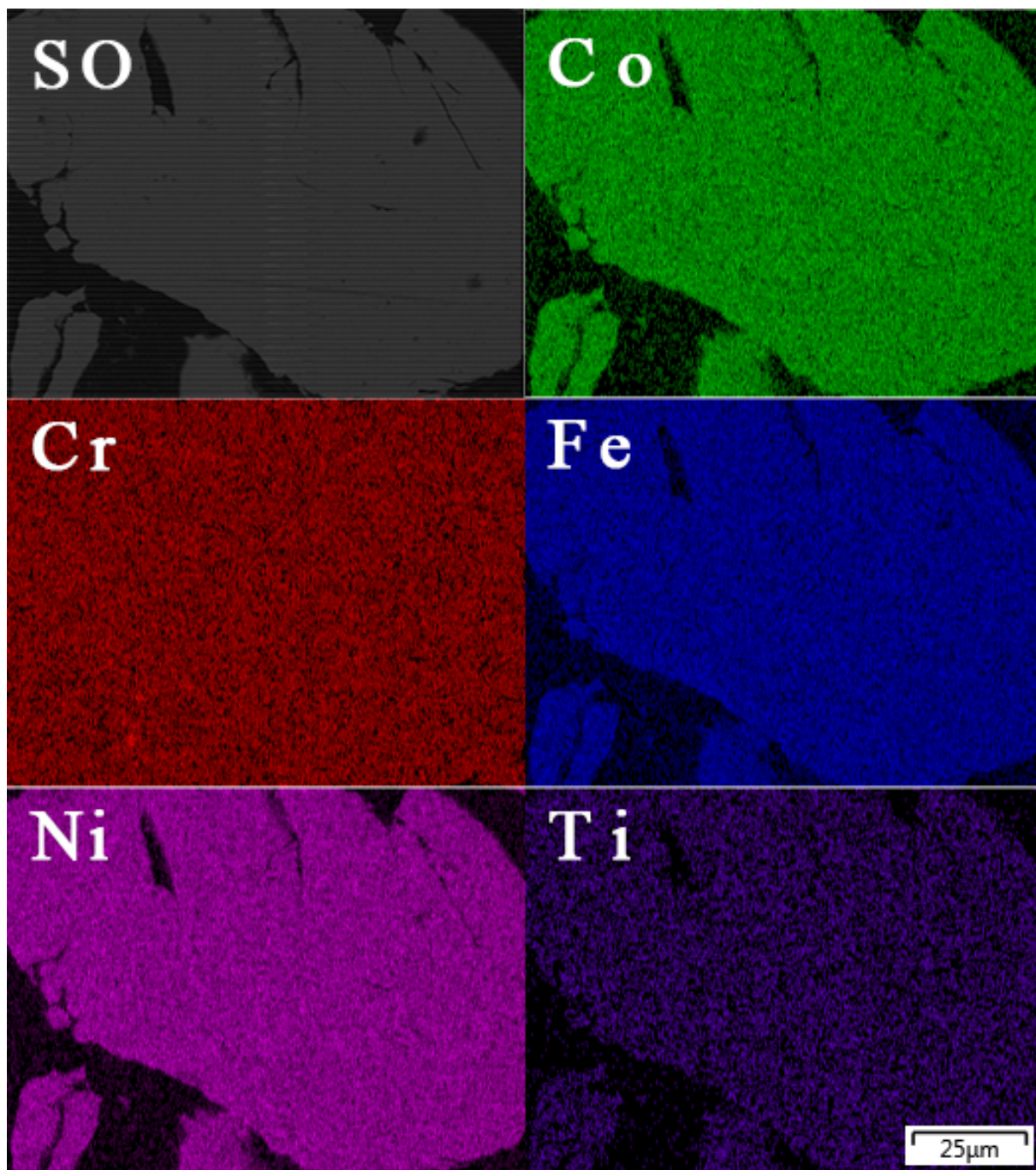
6.1.2 EDS analýza práškových částic

Na prášcích slitin G-Tix byla provedena EDS analýza s cílem ověření rovnoměrného rozložení prvků. Analýza byla provedena na přístroji Zeiss ULTRA plus. Výsledné EDS mapy jednotlivých prášků jsou na obrázcích 6.5 - 6.7.

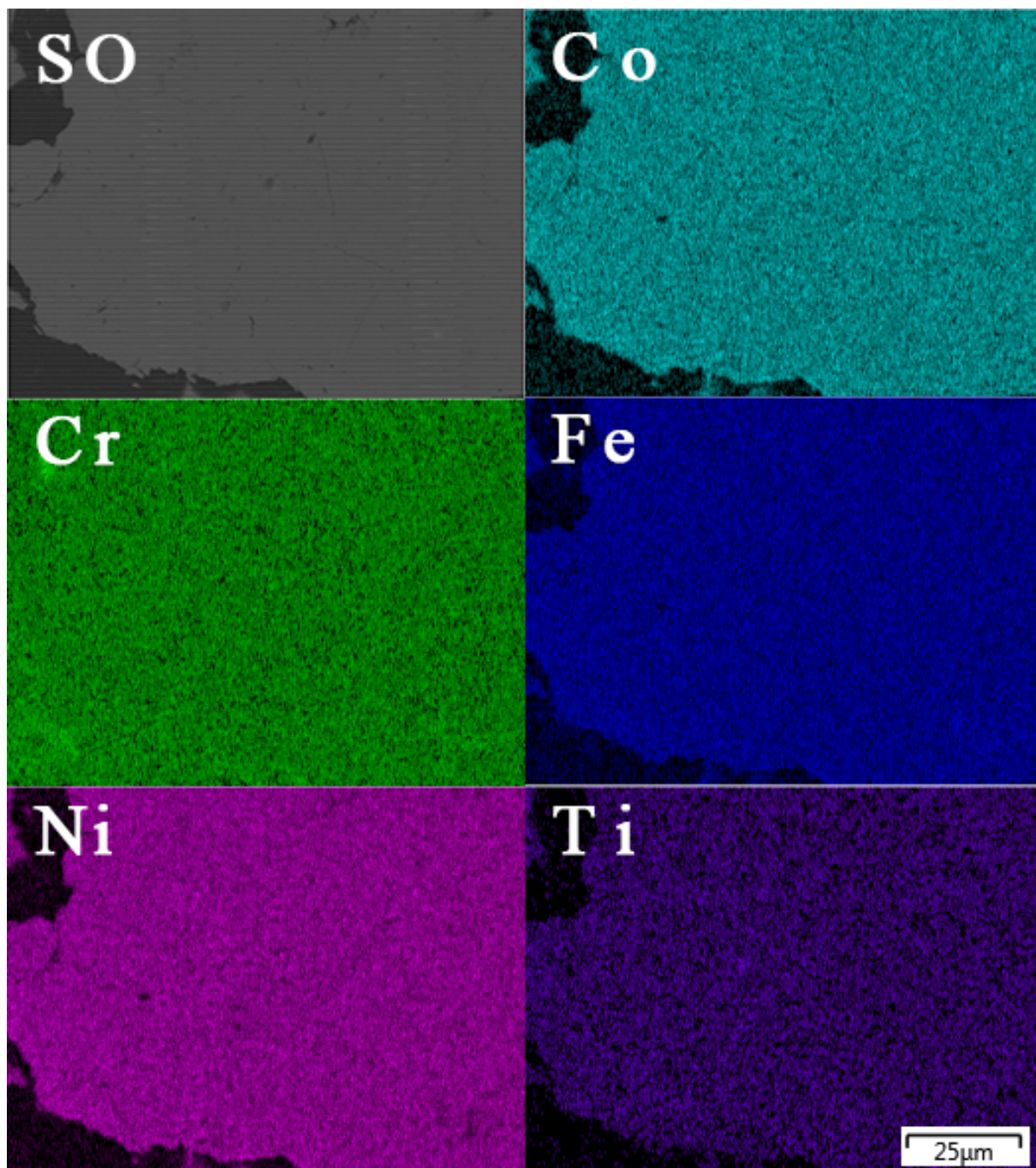
Z obrázků 6.5 - 6.7 je patrné, že ve sledované částici jsou všechny prvky rovnoměrně rozloženy. Byla zjištěna i přítomnost kyslíku. Na všech mapách byl Cr detekován i mimo sledovanou částici, nejspíše se jedná o chybu metody, která může souviset s nauhličením vzorků.



Obrazek 6.5. Rozložení prvků v částici prášku slitiny G-Ti0,3, SO - sledovaná oblast (zpětně odražené elektrony, AsB detektor - angle selective backscatter).



Obrázek 6.6. Rozložení prvků v částici prášku slitiny G-Ti_{0,5} (SO - sledovaná oblast, zpětně odražené elektrony, AsB detektor).



Obrázek 6.7. Rozložení prvků v částici prášku slitiny G-Ti_{0,7} (SO - sledovaná oblast, zpětně odražené elektrony, AsB detektor).

6.2 Příprava a analýza slinutých vzorků

Hotové prášky byly slinuty metodou SPS v rakouské firmě RHP-Technology GmbH do podoby disků o průměru 36 mm a tloušťce 5 mm, za podmínek 1150°C/30MPa/10min. Po zhotovení metalografických vzorků byla na snímcích ze světelného mikroskopu sledována **porozita**, měřena **mikrotvrdost**, byla provedena **EDS analýza chemického složení**, měřena **velikost zrna** na snímcích ze SEM a **XRD analýza**. Dále proběhlo žíhání všech vzorků, za podmínek 1100°C/24h/voda. Na vyžíhaných vzorcích byly sledovány všechny parametry jako u nežíhaných. Z vyžíhaných vzorků byly následně vyrobeny vzorky pro **tahové zkoušky**.

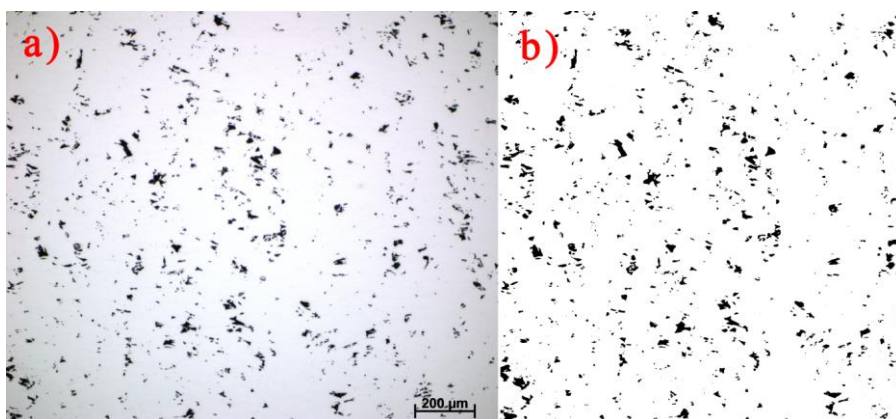
6.2.1 Měření porozity

Měření porozity proběhlo stejně jako v případě měření velikosti částic prášků. Kromě velikosti pórů byla sledována i poměrná plocha pórů. Porozita každé ze slitin G-Tix byla měřena z pěti snímků, postup měření je znázorněn na obrázku 6.8. Na obrázku 6.9 jsou příklady použitých snímků nežíhaných i žíhaných slitin G-Tix. Celkové výsledky měření porozity jsou uvedeny v tabulce 6.5.

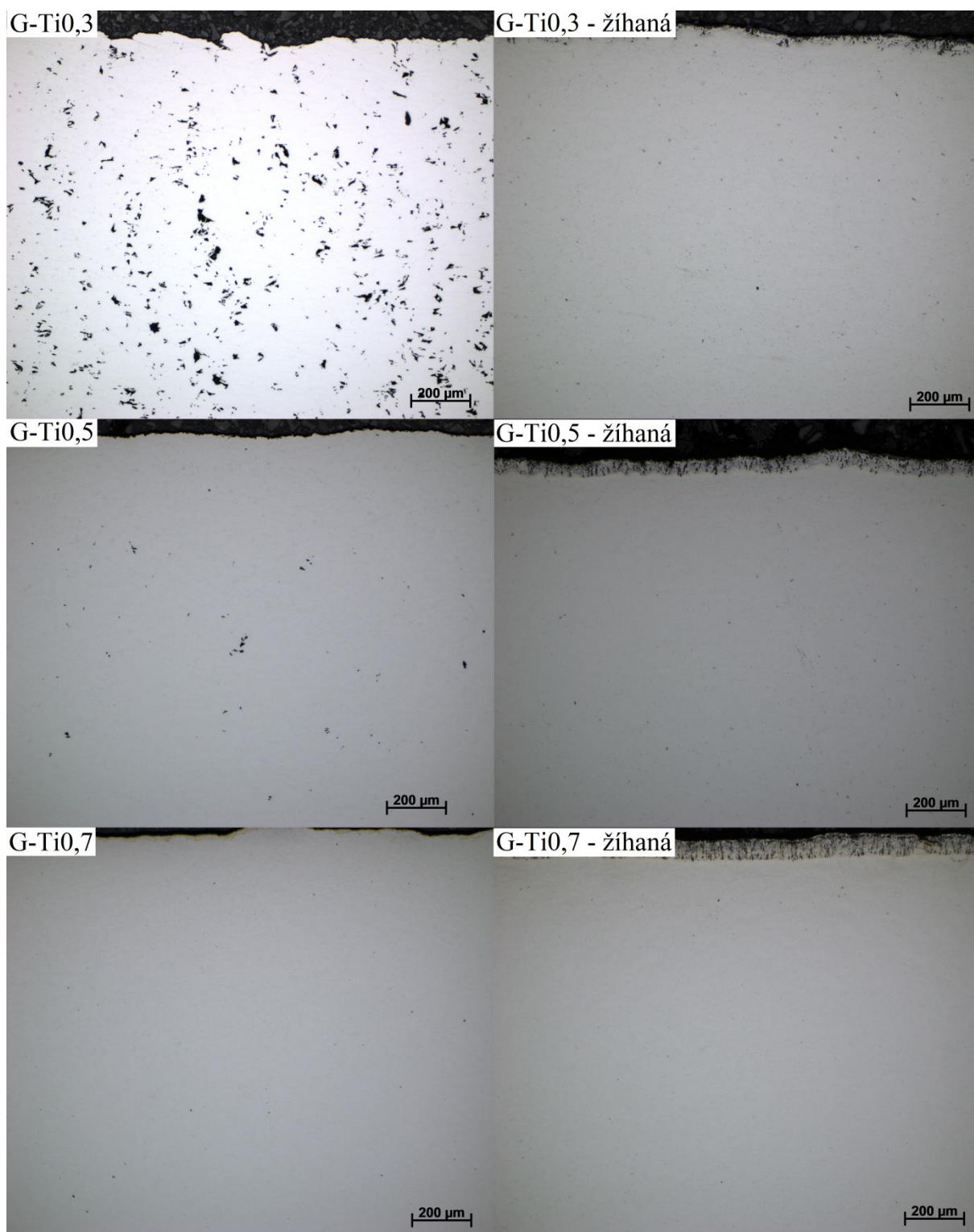
Výrazná porozita byla zaznamenána pouze u slitiny G-Ti0,3, žíháním byla porozita snížena přibližně z 3,77 % na 0,43 %. U ostatních slitin byla porozita menší než 0,5 % již před žíháním a došlo k jejímu snížení. (V tabulce 6.5 si můžeme všimnout, že žíhání slitiny G-Ti0,5 vedlo ke zvýšení porozity. Je však možné, že se jedná o statistickou chybu. Střední velikost pórů byla snížena.)

Slitina	Porozita (%)	střední hodnota d (μm)
nežíhaná G-Ti0,3	3,7686	6,6 ± 5,8
nežíhaná G-Ti0,5	0,0292	3,3 ± 3,0
nežíhaná G-Ti0,7	0,0174	2,1 ± 1,7
žíhaná G-Ti0,3	0,4260	3,5 ± 3,2
žíhaná G-Ti0,5	0,0606	1,6 ± 1,1
žíhaná G-Ti0,7	0,0074	1,5 ± 1,1

Tabulka 6.5. Celkové výsledky měření porozity slitin G-Tix.



Obrázek 6.8. a) Původní snímek slitiny G-Ti0,3, zvětšení 100×, b) naprahovaná oblast z původního snímku a).



Obrázek 6.9. Příklady použitých snímků pro měření porozity, zvětšení 100×. V případě slitiny G-Ti0,3 si můžeme povšimnout výrazného poklesu porozity. Slitiny G-Ti0,5 a G-Ti0,7 nevykazovaly vysokou porozitu již před žíháním. Vyšší koncentrace pórů na snímku nežíhané slitiny G-Ti0,5 je atypickou oblastí výbrusu. Jiná místa tohoto vzorku byla svou porozitou srovnatelná se snímkem nežíhané slitiny G-Ti0,7.

6.2.2 Měření velikosti zrna

Snímky pro měření velikosti zrna (a oxidů) nežíhaných vzorků byly pořízeny na přístroji Zeiss ULTRA plus v módu BSE, v případě žíhaných na přístroji TESCAN Lyra XMA FEG/SEM. Velikost zrna všech nežíhaných i žíhaných vzorků slitin G-Tix byla měřena lineární metodou, která je popsána například v normě ASTM E112-96. Velikost oxidů byla analyzována opět s využitím softwaru ImageJ, stejným způsobem jako při měření porozity a velikosti práškových částic.

Souhrnné výsledky pro velikost zrna a oxidů jsou v tabulkách 6.6 a 6.7. Z porovnání hodnot v tabulkách 6.6 a 6.7 vyplývá, že žíháním došlo ke zhrubnutí zrna i oxidů.

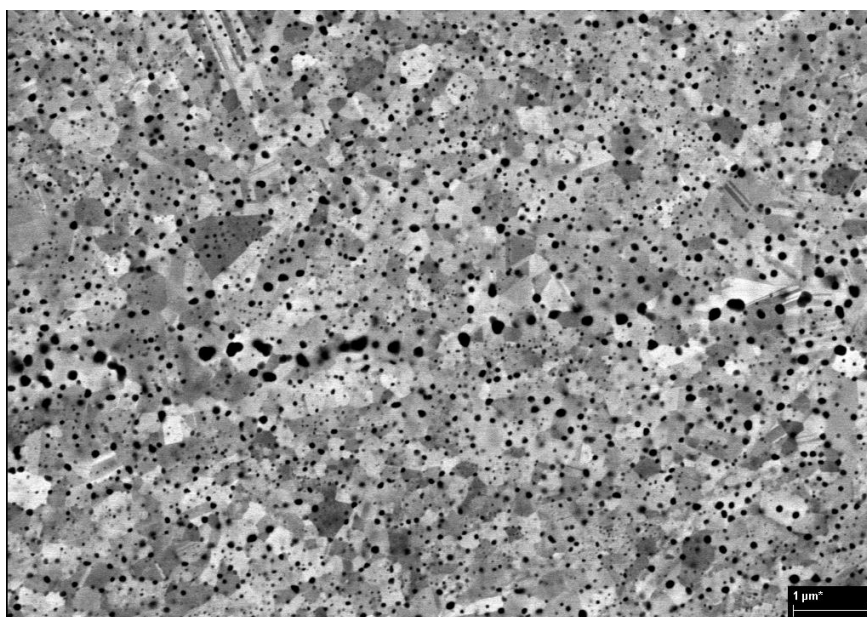
Nežíhané slitiny	G-Ti0,3	G-Ti0,5	G-Ti0,7
Střední velikost zrna (μm)	0,44	1,69	1,14
Střední velikost oxidů (nm)	62	94	87
Plocha oxidů (%)	5,009	5,087	5,032

Tabulka 6.6. Velikost zrna a střední velikost oxidů nežíhaných slitin G-Tix.

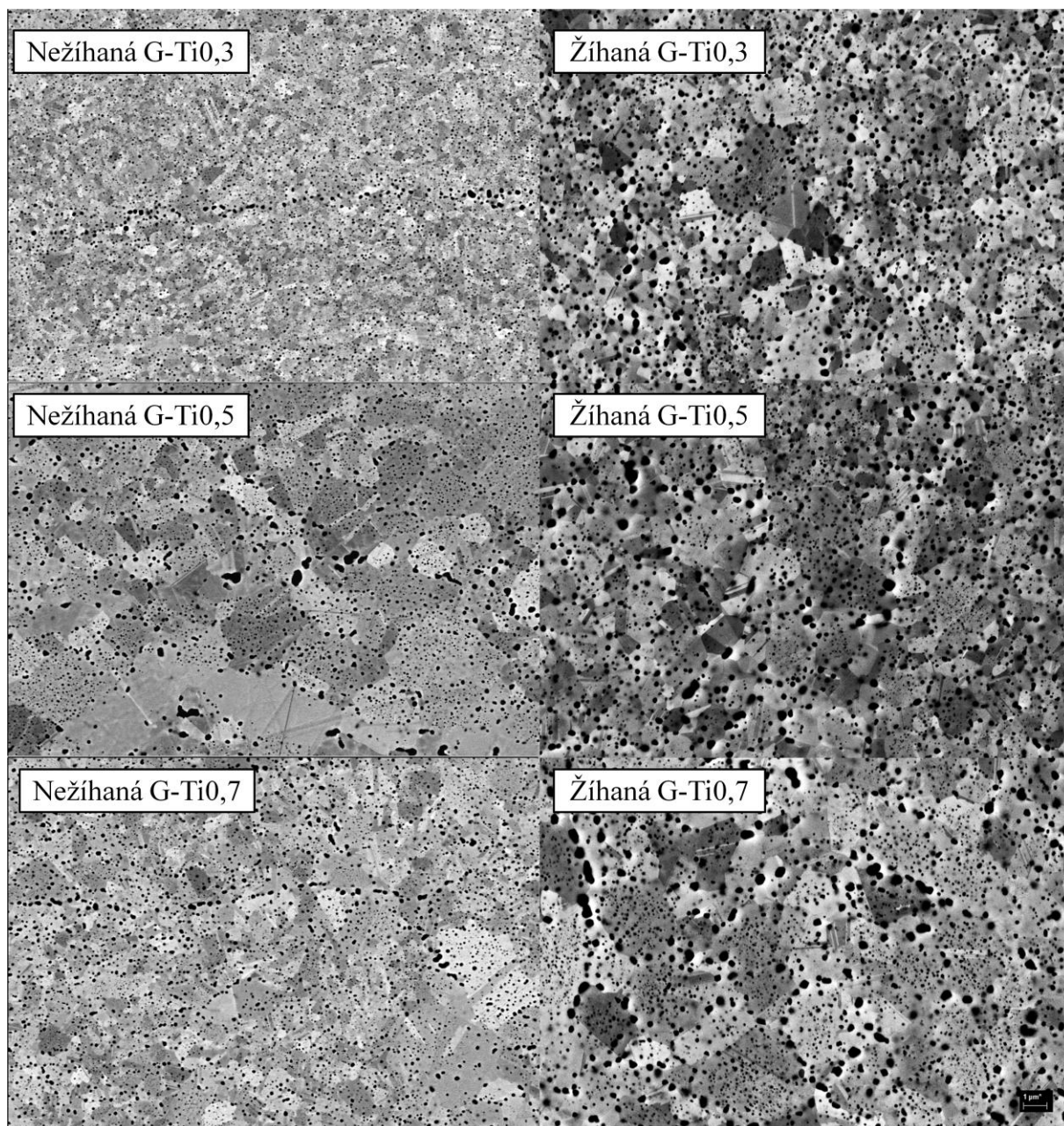
Žíhané slitiny	G-Ti0,3	G-Ti0,5	G-Ti0,7
Střední velikost zrna (μm)	1,30	1,74	2,13
Střední velikost oxidů (nm)	156	171	171
Plocha oxidů (%)	7,388	8,324	8,288

Tabulka 6.7. Velikost zrna a střední velikost oxidů žíhaných slitin G-Tix.

Na obrázku 6.10 se nachází snímek slitiny G-Ti0,3 ve velkém zvětšení. Obrázek 6.11 obsahuje snímky všech slitin G-Tix ve stavu nežíhaném i žíhaném. Na snímcích na obrázku 6.11 byla měřena velikost oxidů a velikost zrna všech slitin ve stavu před i po žíhání. Nežíhaná slitina G-Ti0,3 má velmi jemné zrno a pro měření jeho velikosti byly použity snímky o větším zvětšení.



Obrázek 6.10. Struktura nežíhané slitiny G-Ti0,3, zvětšení 10 000 \times , zpětně odražené elektrony. Na snímcích o tomto zvětšení byla měřena velikost zrna nežíhané slitiny G-Ti0,3.



Obrázek 6.11. Struktura nežíhaných a žíhaných slitin G-Tix, zvětšení 5000×, zpětně odražené elektrony. Snímky nežíhaných struktur byly pořízeny na přístroji Zeiss ULTRA plus, žíhaných struktur na přístroji TESCAN Lyra XMA FEG/SEM.

Na snímcích je pozorovatelné více velikostí oxidů. Hrubé oxidy s vysokou pravděpodobností opisují původní práškové částice. Středně velké oxidy byly nejspíše v průběhu mletí zamlety do vnitřního objemu vznikajících práškových částic. Nejmenší oxidy (dobře pozorovatelné na obrázku 6.11 žíhané G-Ti0,7) mohly vzniknout během chladnutí po SPS a nebo žíhání. Není také vyloučeno, že se v případě jemných částic uvnitř zrn jedná o intermetalickou fázi.

6.2.3 EDS analýza

EDS analýza nežíhaných vzorků byla provedena na přístroji Zeiss ULTRA plus, v případě žíhaných na přístroji TESCAN Lyra XMA FEG/SEM. Měření proběhlo vždy na několika místech, zprůměrované výsledky plošných i bodových EDS měření jsou uvedeny v tabulkách 6.8 a 6.9.

G-Ti0,3	(at.%)	cílové složení (at.%)	rozdíl (at.%)
Co	27,97 ± 0,53	28,30	-0,33
Cr	17,28 ± 0,44	18,87	-1,58
Fe	20,11 ± 0,51	18,87	1,24
Ni	30,05 ± 0,69	28,30	1,75
Ti	4,59 ± 0,83	5,66	-1,08
G-Ti0,5	(at.%)	cílové složení (at.%)	rozdíl (at.%)
Co	27,36 ± 0,70	27,27	0,08
Cr	16,82 ± 0,31	18,18	-1,36
Fe	20,60 ± 1,03	18,18	2,42
Ni	28,56 ± 0,34	27,27	1,29
Ti	6,66 ± 1,81	9,09	-2,43
G-Ti0,7	(at.%)	cílové složení (at.%)	rozdíl (at.%)
Co	25,90 ± 0,54	26,32	-0,41
Cr	16,95 ± 0,94	17,54	-0,60
Fe	19,45 ± 1,04	17,54	1,91
Ni	27,82 ± 1,78	26,32	1,51
Ti	9,88 ± 1,42	12,28	-2,40

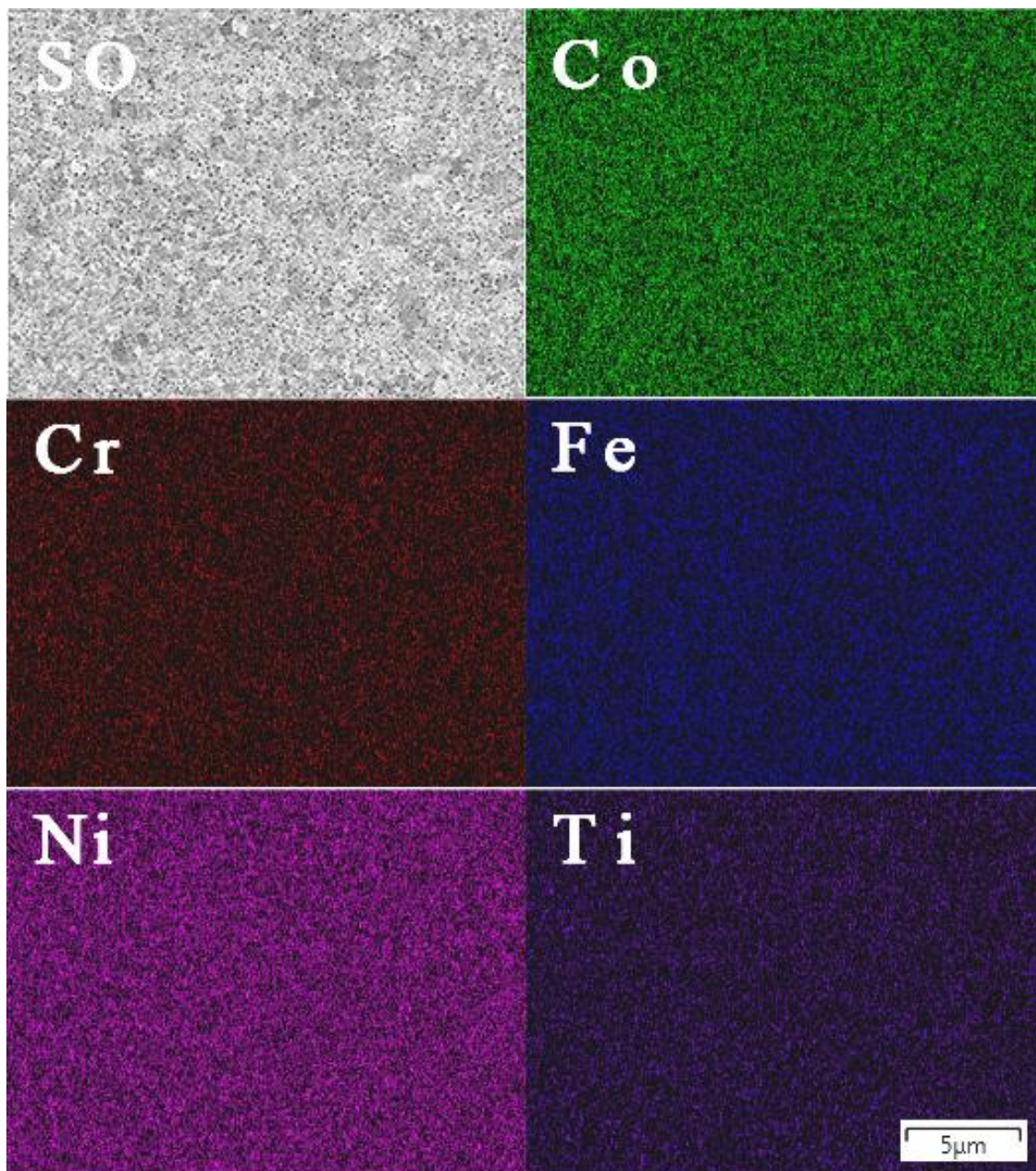
Tabulka 6.8. Výsledky EDS analýzy nežíhaných slitin G-Tix.

žíhaná G-Ti0,3	(at.%)	cílové složení (at.%)	rozdíl (at.%)
Co	27,63 ± 0,16	28,30	-0,67
Cr	19,33 ± 0,12	18,87	0,46
Fe	21,09 ± 0,16	18,87	2,22
Ni	27,17 ± 0,18	28,30	-1,13
Ti	4,79 ± 0,61	5,66	-0,87
žíhaná G-Ti0,5	(at.%)	cílové složení (at.%)	rozdíl (at.%)
Co	26,60 ± 0,22	27,27	-0,67
Cr	18,46 ± 0,10	18,18	0,27
Fe	21,14 ± 0,19	18,18	2,95
Ni	26,23 ± 0,26	27,27	-1,04
Ti	7,58 ± 0,76	9,09	-1,51
žíhaná G-Ti0,7	(at.%)	cílové složení (at.%)	rozdíl (at.%)
Co	25,57 ± 0,47	26,32	-0,75
Cr	17,90 ± 0,19	17,54	0,36
Fe	19,76 ± 0,26	17,54	2,22
Ni	25,17 ± 0,77	26,32	-1,15
Ti	11,60 ± 1,50	12,28	-0,68

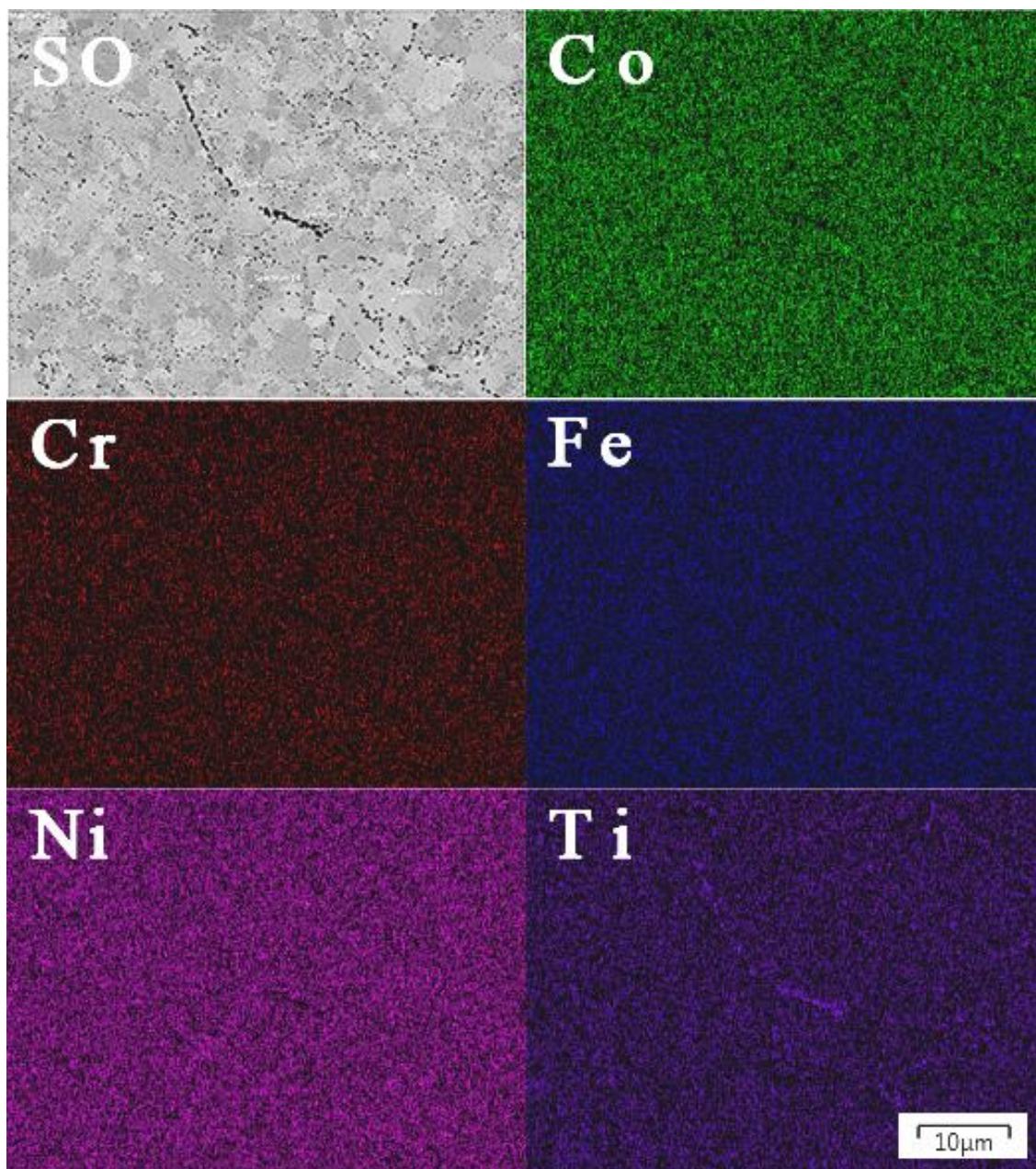
Tabulka 6.9. Výsledky EDS analýzy žíhaných slitin G-Tix.

V tabulkách 6.8 a 6.9 je uveden i rozdíl měřeného složení od předpokládaného. Tento rozdíl je způsobem především zahrnutím bodových spekter do celkové statistiky. Místa pro měření bodového EDS byla vždy volena v co největší vzdálenosti od oxidů, matrice je však ochuzená o Ti, což vede k dojmu, že se ve slitinách nenachází přesně navážené složení. Nepřesnost může být dále způsobena nečistotami, které se nacházeli již v použitých práscích kovů.

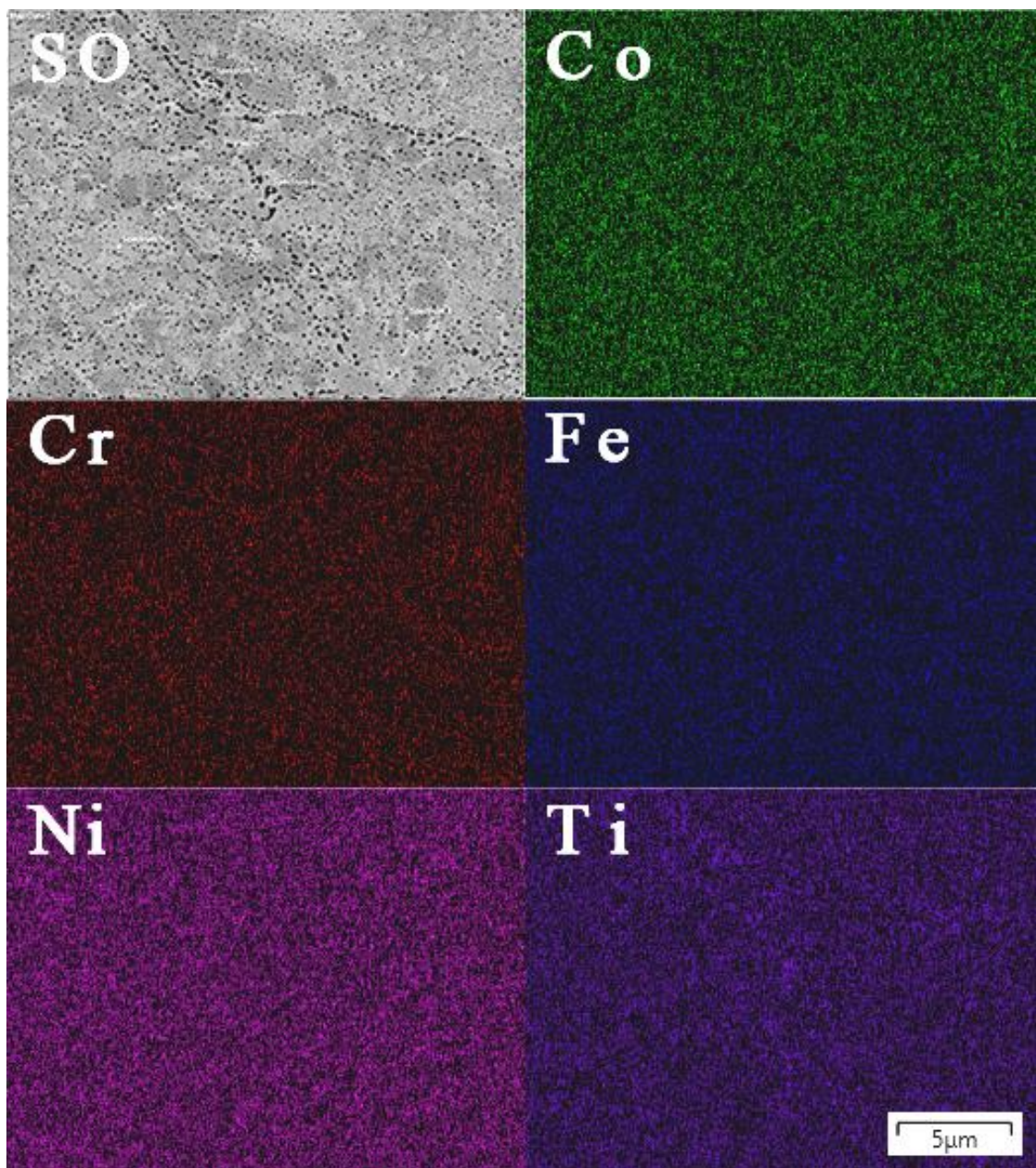
EDS mapy nežíhaných vzorků jsou uvedeny na obrázcích 6.12 - 6.14. Rozložení prvků je rovnoměrné s výjimkou Ti, který se koncentruje v místech oxidů a jejich okolí.



Obrázek 6.12. Plošná EDS analýza rozložení prvků ve struktuře slitiny G-Ti_{0,3} (SO - sledovaná oblast, sekundární elektrony).

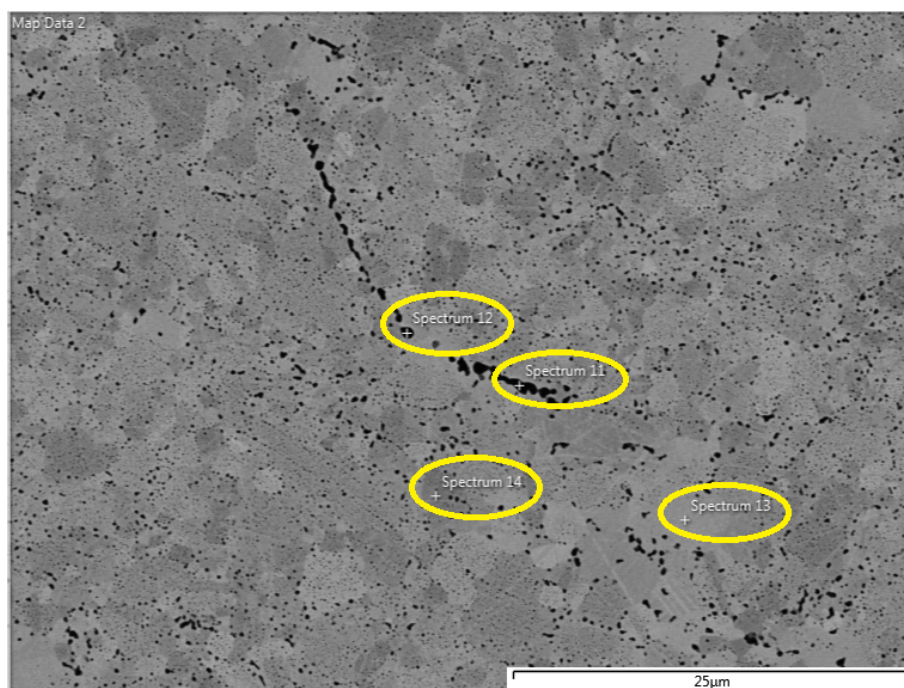


Obrázek 6.13. Plošná EDS analýza rozložení prvků ve struktuře slitiny G-Ti_{0,5} (SO - sledovaná oblast, sekundární elektrony). Na tomto obrázku je dobře pozorovatelná koncentrace Ti v okolí oxidů.

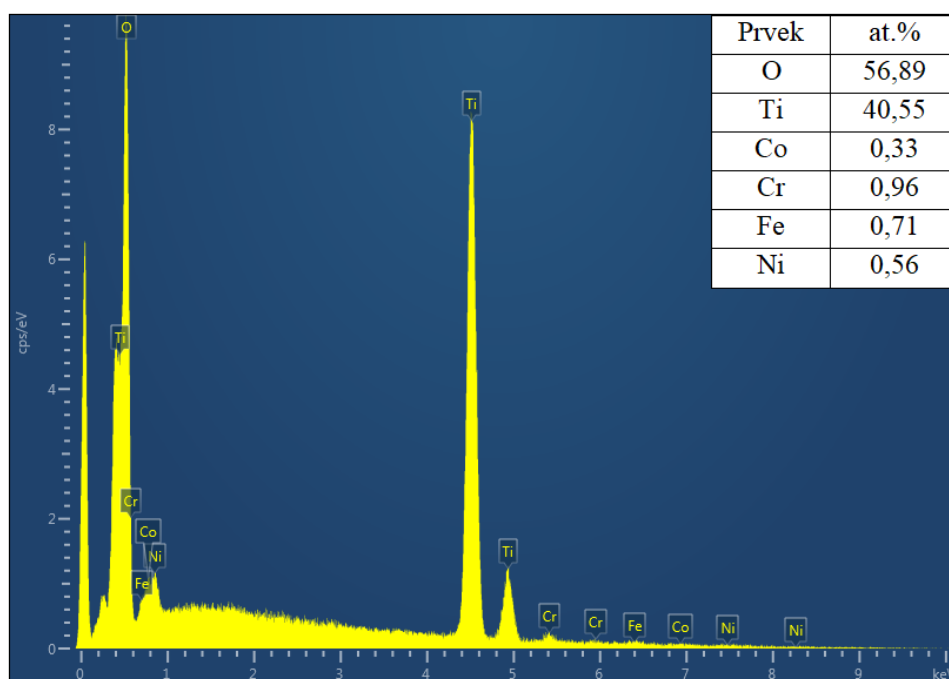


Obrázek 6.14. Plošná EDS analýza rozložení prvků ve struktuře slitiny G-Ti0,7 (SO - sledovaná oblast, sekundární elektrony).

Na obrázku 6.15 je uveden příklad výběru místa pro měření bodového EDS jak pro matrici, tak pro oxidy. Na obrázku 6.16 je spektrum oxidické částice ve vyžíhané slitině G-Ti0,5. V oxidech se vyskytují všechny prvky v nezanedbatelném množství, hlavním prvkem v těchto oxidech je však Ti, který má ze všech kovů ve slitinách G-Tix nejvyšší afinitu ke kyslíku. Obsah Ti a O v oxidech se u nežíhaných slitin G-Tix blíží poměru 2/3, což naznačuje, že stechiometrie oxidů může být Ti_2O_3 .

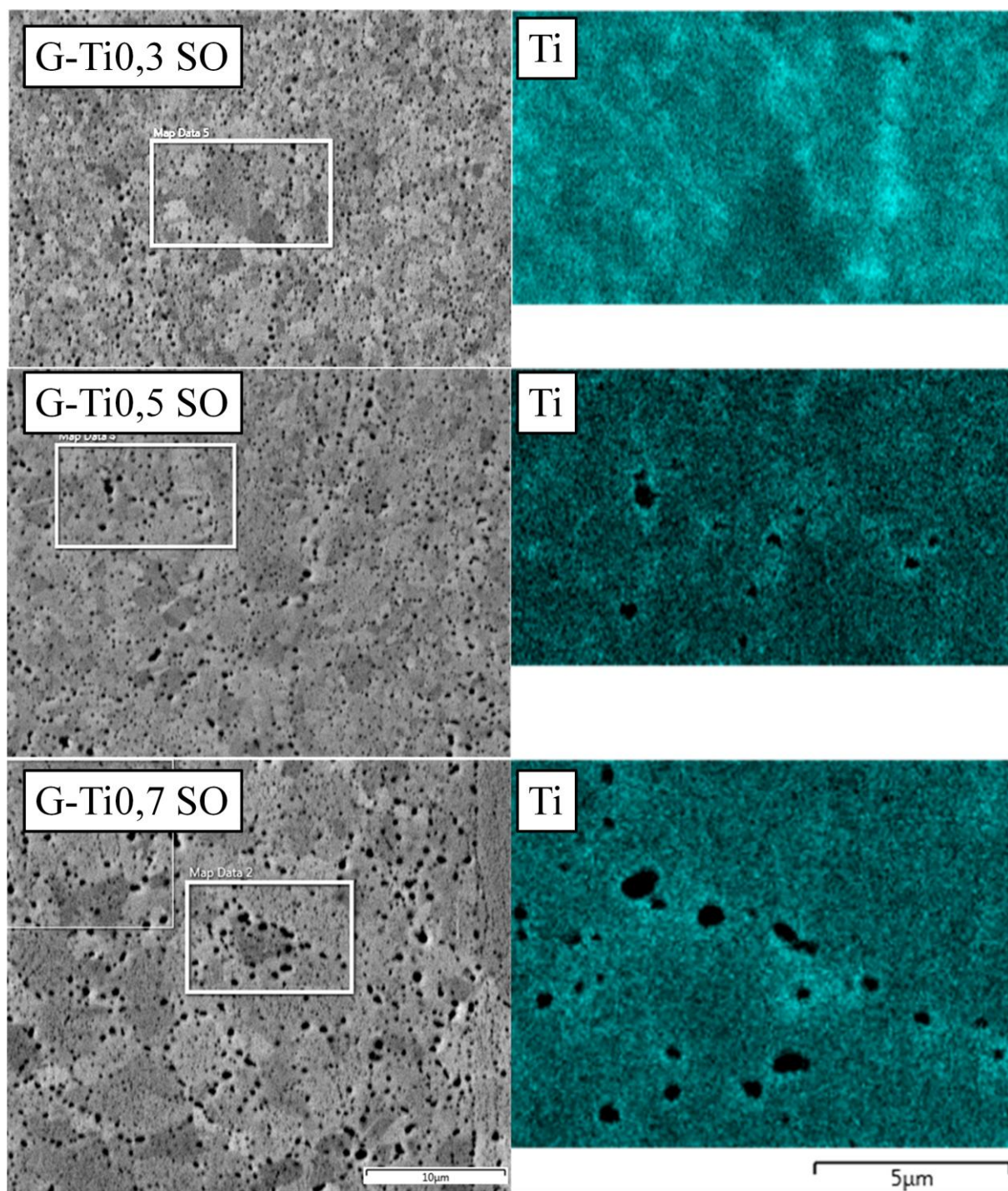


Obrázek 6.15. Příklad volby bodových spekter pro měření obsahu prvků jak v matrici, tak v oxidech (sekundární elektrony). Jedná se o stejnou oblast, na které byla měřena EDS mapa slitiny G-Ti0,5. Spektra 11 a 12 jsou zaměřena na hrubší oxidy pro zajištění přesnějších výsledků.



Obrázek 6.16. EDS spektrum 11 z obrázku 6.15, oxidická částice ve slitině G-Ti0,5.

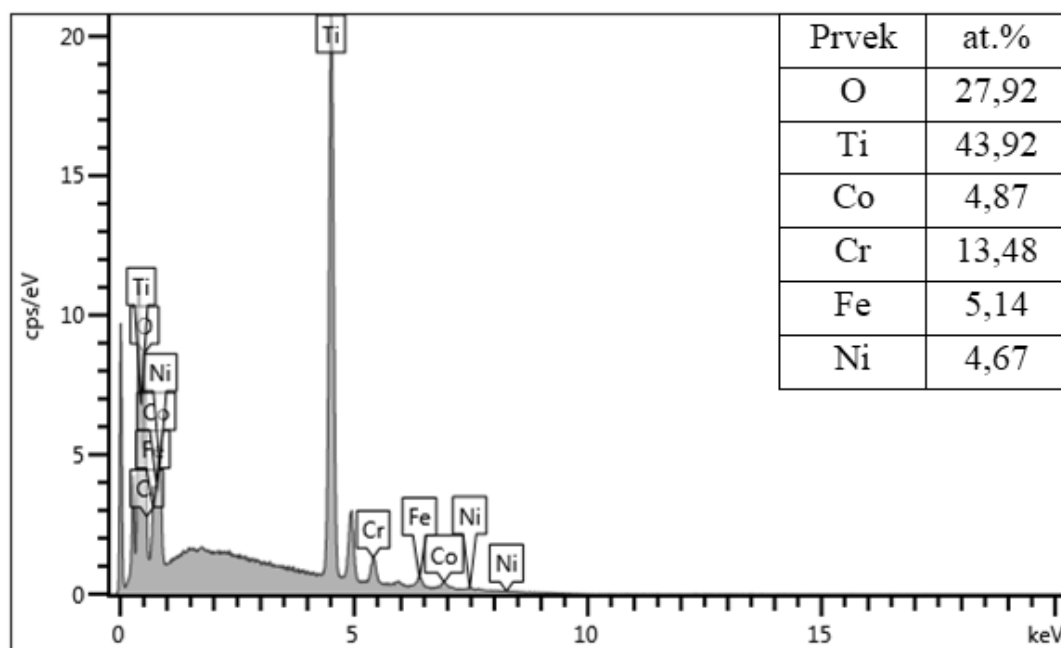
EDS mapy žíhaných vzorků jsou uvedeny na obrázku 6.17. Rozložení prvků Co, Cr, Fe, Ni bylo na EDS mapách žíhaných slitin G-Ti_x vždy rovnoměrné. Nerovnoměrné složení má pouze Ti.



Obrázek 6.17. Plošná EDS analýza rozložení Ti ve struktuře žíhaných slitin G-Ti_x (SO - sledovaná oblast, zpětně odražené elektrony).

EDS mapy Ti na obrázku 6.17 obsahují černá místa. Jedná se o oxidy, které byly během přípravy vzorků vydróleny z matrice, což znesnadnilo měření jejich chemického složení.

Oxidické částice žíhaných slitin vykazují vyšší obsah prvků Co, Cr, Fe a Ni (spektrum oxidické částice z žíhané slitiny je uvedeno na obrázku 6.18). Tato změna naznačuje, že při žíhání došlo k difuzi těchto prvků z matrice do oxidů (na výbrusu byla nalezena větší oxidická částice, která nebyla vydrolena během přípravy vzorků). Toto tvrzení souhlasí tabulkami 6.6 a 6.7, ze kterých vyplývá, že oxidy během žíhání hrubnuly. Metoda EDS je necitlivá vůči lehkým prvkům a měření chemického složení oxidů nemůžeme považovat za přesné, můžeme pouze odvodit, že oxidy obsahují vyšší množství Ti než ostatních kovů které se vyskytují ve slitinách G-Tix.



Obrázek 6.18. EDS spektrum oxidické částice ve vyžíhané slitině G-Ti0,5.

6.2.4 XRD analýza

XRD analýzou byly měřeny mřížkové parametry a obsah fází ve slitinách G-Tix. Mřížkové parametry jsou uvedeny v tabulce 6.10 a obsah fází v tabulce 6.11. Obrázky 6.19 a 6.20 znázorňují difraktogramy slitin G-Tix.

Z tabulky 6.10 vyplývá, že žiháním došlo ke zvýšení mřížkového parametru. Toto zvýšení je nejvýraznější u slitiny G-Ti0,7. Jelikož má Ti největší atomový poloměr ze všech použitých prvků, je možné usoudit, že při žihání došlo k difuzi Ti do matrice a tím ke zvětšení mřížky. Ti má ze všech přítomných kovů nejvyšší afinitu k O, je nepravděpodobné, aby difundoval z oxidů do matrice. Je možné, že se před žiháním ve slitinách G-Tix zformovala intermetalická fáze typu Ni_xTi , jejímž rozpuštěním by při žihání došlo k obohacení matrice o Ti.

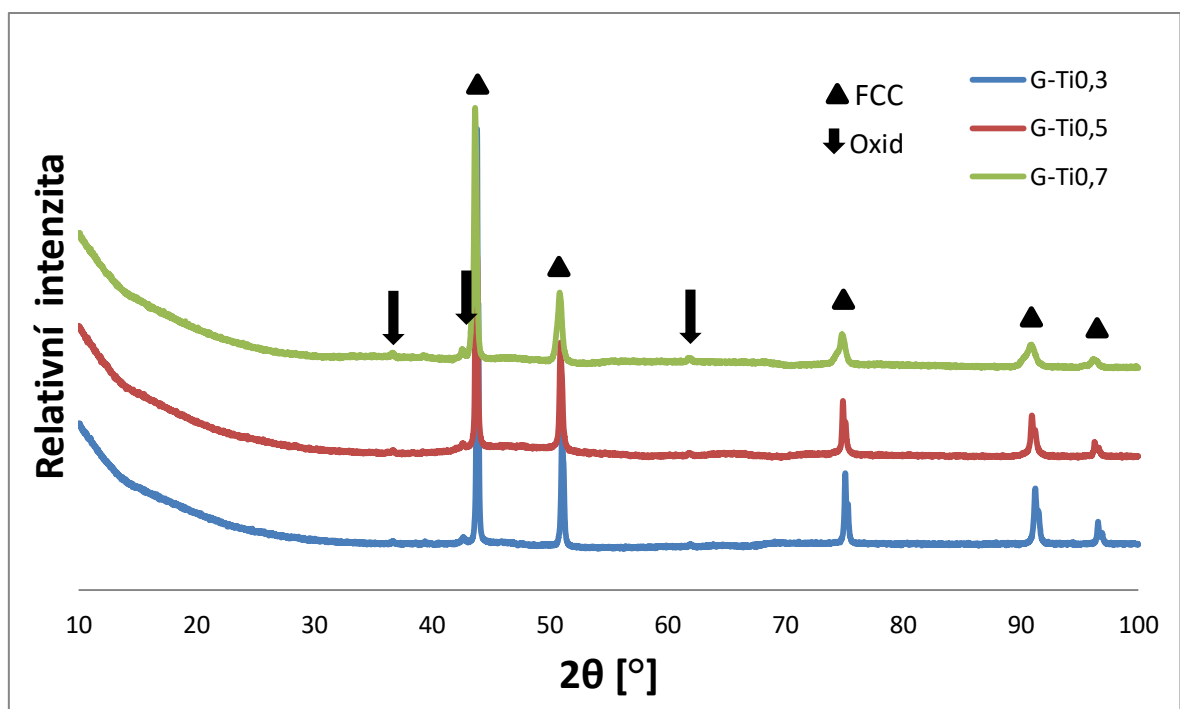
Slitina	a (Å)
nežíhaná G-Ti0,3	3,575
nežíhaná G-Ti0,5	3,584
nežíhaná G-Ti0,7	3,587
žíhaná G-Ti0,3	3,576
žíhaná G-Ti0,5	3,588
žíhaná G-Ti0,7	3,596

Tabulka 6.10. Mřížkové parametry slitin G-Tix měřené XRD analýzou.

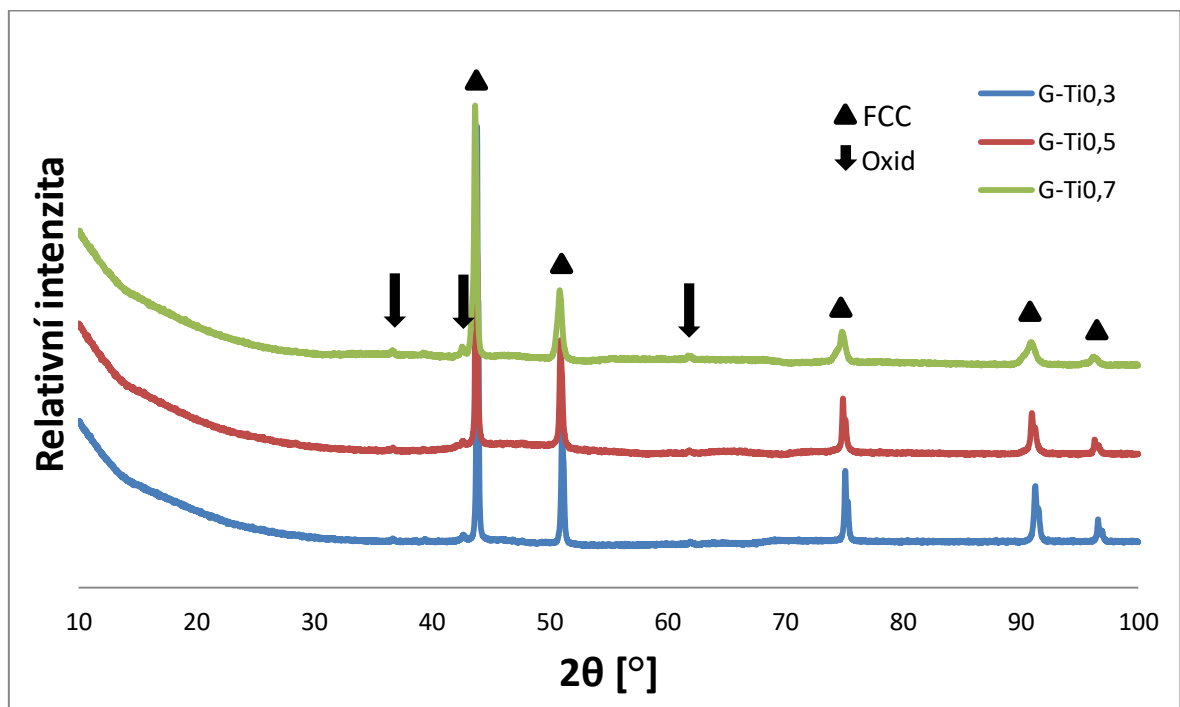
Z tabulky 6.11 vyplývá, že při žihání došlo ke snížení obsahu oxidů ve struktuře, což je nepravděpodobné. Hodnoty obsahu oxidů uvedené v tabulce 6.11 jsou součtem změřeného obsahu oxidických fází různého typu. Metoda XRD je necitlivá vůči fázím, jejichž obsah je příliš malý a proto nemůžeme tyto naměřené hodnoty považovat za přesné. Je však zřejmé, že struktura slitin G-Tix je tvořena FCC fází a dalšími fázemi, které jsou nejpravděpodobněji oxidy.

Nežíhané Slitiny	G-Ti0,3	G-Ti0,5	G-Ti0,7
FCC (%)	95,4	96,4	92,9
Oxidy (%)	4,6	3,6	7,1
Žíhané slitiny	G-Ti0,3	G-Ti0,5	G-Ti0,7
FCC (%)	96,6	96,5	96,0
Oxidy (%)	3,4	3,5	4,0

Tabulka 6.11. Obsah fází ve slitinách G-Tix měřený XRD analýzou.



Obrázek 6.19. XRD nežíhaných slitin G-Tix.



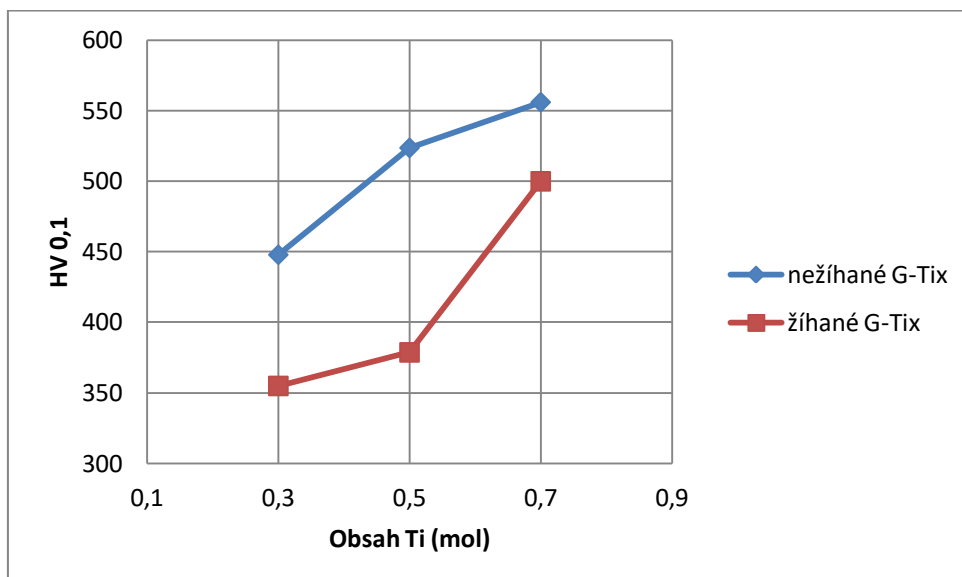
Obrázek 6.20. XRD žíhaných slitin G-Tix.

6.2.5 Měření tvrdosti

Tvrдост byla měřena na přístroji Leco Mikrohardness tester LM247AT při zatížení 0,1kg. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 6.12 a grafu 6.1. Žíhání vedlo ke snížení tvrdosti a také k homogenizaci (nižší odchylky tvrdosti). Pokles tvrdosti slitiny G-Ti0,7 je výrazně nižší, než u ostatních slitin.

Slitina	HV 0,1
nežíhaná G-Ti0,3	447,9 ± 20,1
nežíhaná G-Ti0,5	523,6 ± 25,6
nežíhaná G-Ti0,7	556,0 ± 22,0
žíhaná G-Ti0,3	354,9 ± 4,5
žíhaná G-Ti0,5	378,6 ± 3,9
žíhaná G-Ti0,7	499,9 ± 7,4

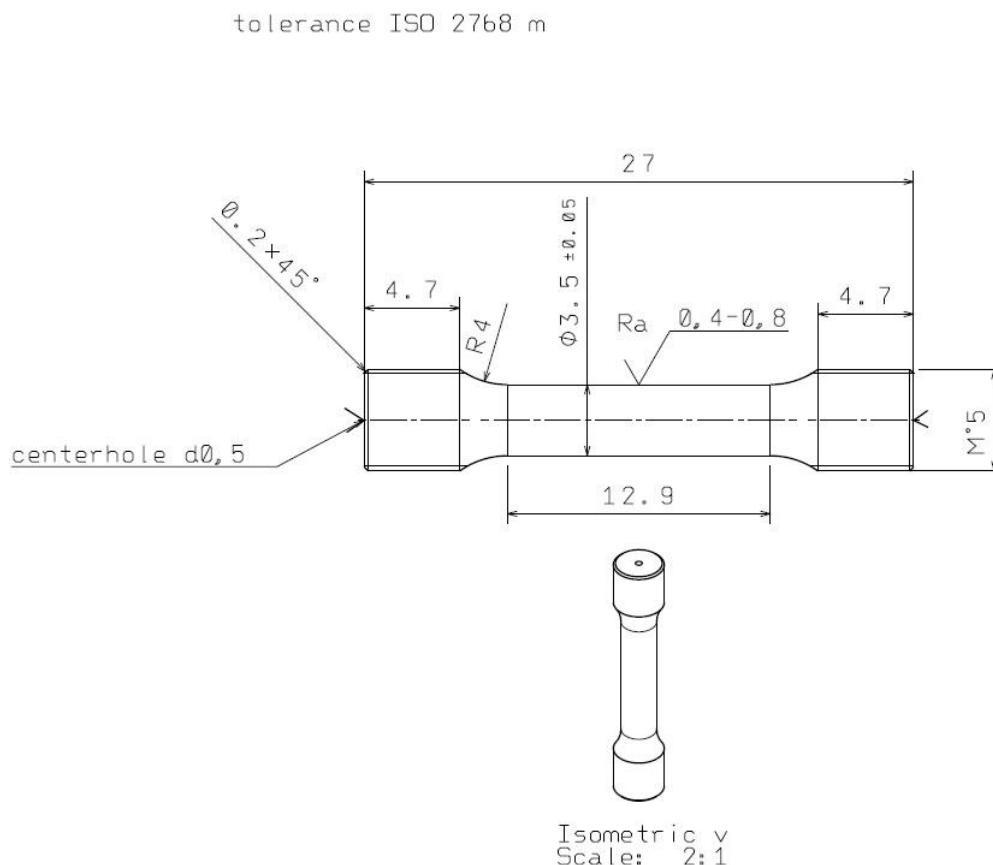
Tabulka 6.12. Mikrotvrđost slitin G-Tix.



Graf 6.1. Mikrotvrđost slitin G-Tix.

6.3 Tahové zkoušky

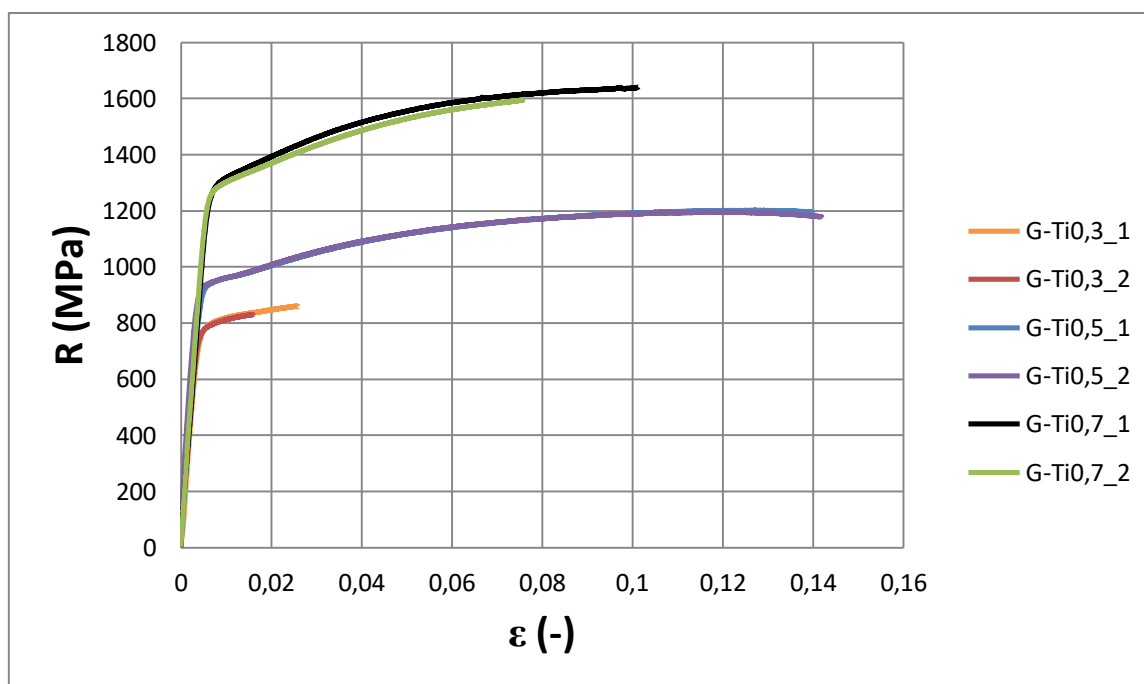
Pro účel tahových zkoušek byly vyrobeny malé vzorky podle obrázku 6.21 z **vyžíhaných slitiny G-Tix**. Výrobu vzorků zajistila firma WINSTON Production s.r.o. Tahové zkoušky byly provedeny na přístroji INSTRON 8801 za pokojové teploty, při rychlosti zatěžování 0,25 mm/min. Pro každou z žíhaných slitin G-Tix proběhly dvě měření. V tabulce 6.13 jsou uvedeny vstupní parametry vzorků a základní výsledky zkoušek, v tabulce 6.14 jsou uvedeny průměrné hodnoty E, $R_{p0,2}$, A a Z. Graf 6.2 znázorňuje smluvní tahové diagramy všech vzorků.



Obrázek 6.21. Výkres zkušební vzorku pro tahovou zkoušku.

Vzorek	D_0 (mm)	S_0 (mm ²)	E (Gpa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Z (%)
G-Ti0,3_1	3,51	9,68	239,81	783	860	3,25	4,60
G-Ti0,3_2	3,52	9,71	219,64	780	830	5,54	1,00
G-Ti0,5_1	3,51	9,69	229,31	936	1203	10,11	23,10
G-Ti0,5_2	3,51	9,67	301,85	925	1195	13,75	26,40
G-Ti0,7_1	3,52	9,74	203,53	1295	1641	9,47	13,70
G-Ti0,7_2	3,52	9,73	253,90	1268	1596	6,90	10,50

Tabulka 6.13. Celkové výsledky tahových zkoušek žíhaných slitin G-Tix.



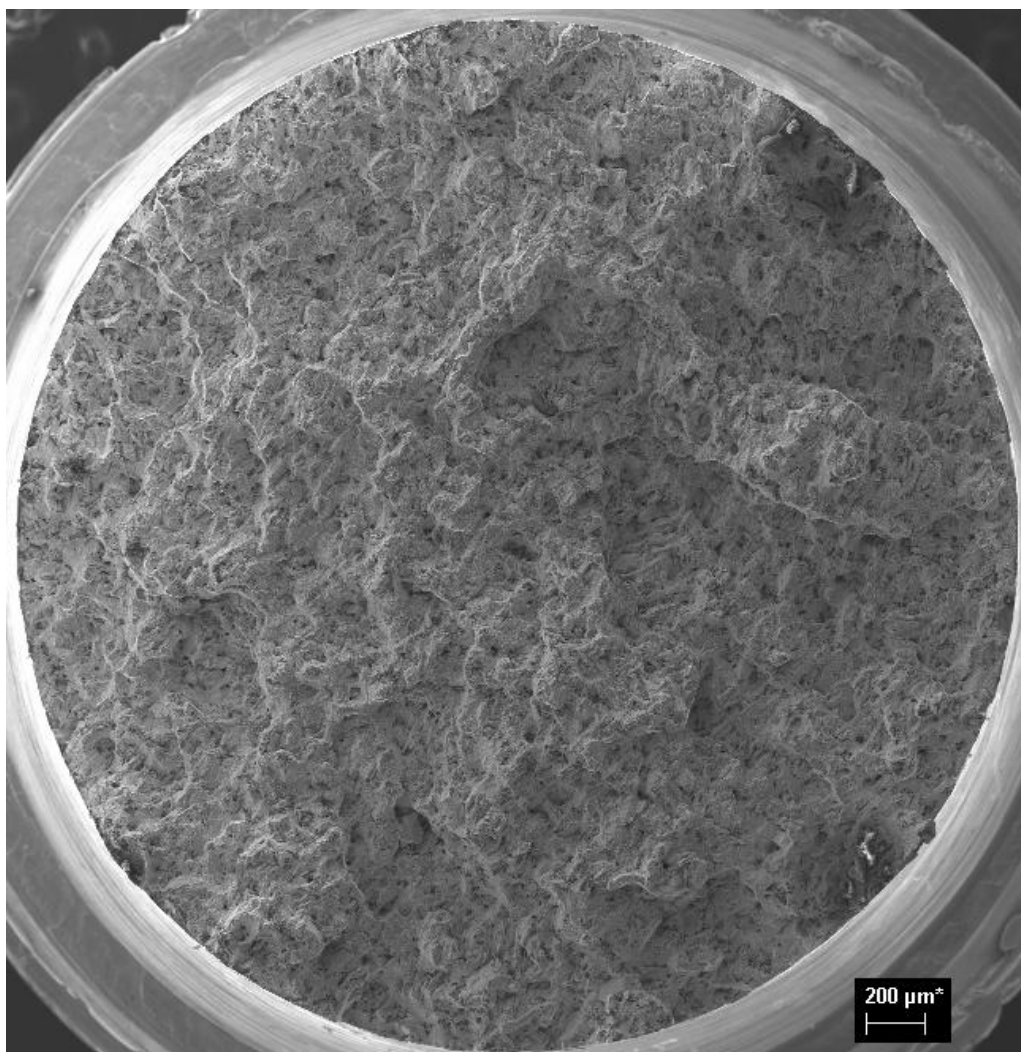
Graf 6.2. Diagram smluvního napětí R a deformace ε žíhaných slitin G-Tix.

Slitina	E (Gpa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Z (%)
G-Ti0,3	229,7	781,5	845	4,4	2,8
G-Ti0,5	265,6	930,5	1199	11,9	24,8
G-Ti0,7	228,7	1281,5	1619	8,2	12,1

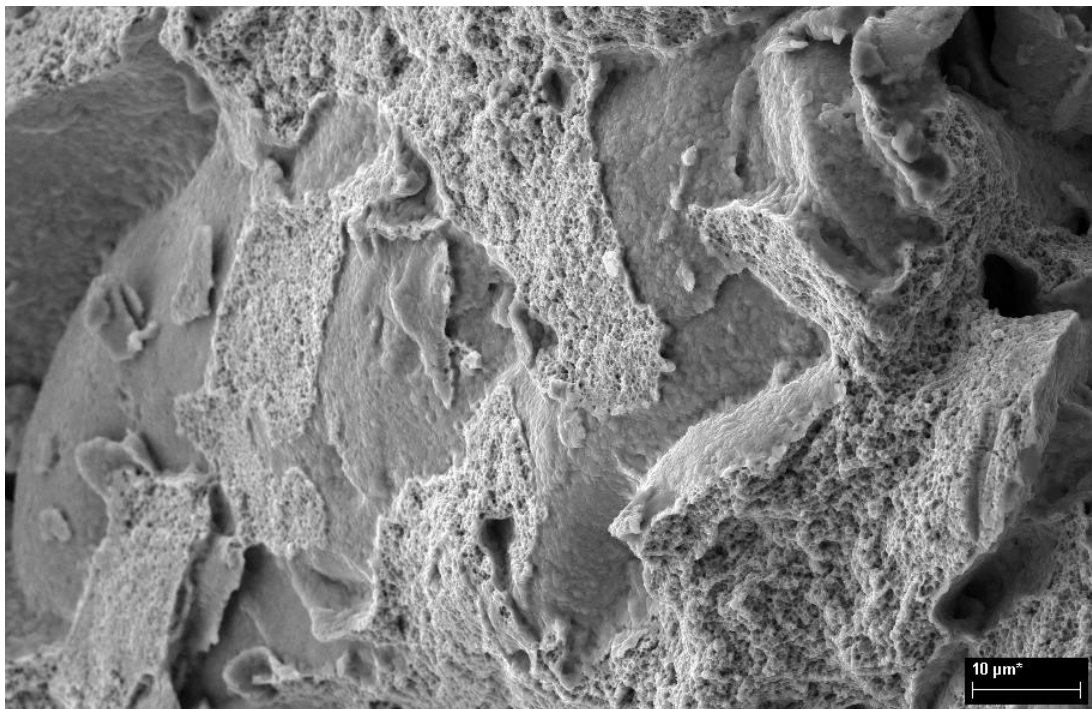
Tabulka 6.14. Průměrné hodnoty E , $R_{p0,2}$, A a Z slitin G-Tix.

S přibývajícím podílem Ti ve slitinách se zvyšují mechanické vlastnosti a podle vzorků G-Ti0,5 a G-Ti0,7 se snižuje plasticita. U slitiny G-Ti0,3 byla očekávána nejvyšší tažnost, ale naměřena nejnižší. Neočekávaně nízká tažnost slitiny G-Ti0,3 byla způsobena vysokou porozitou.

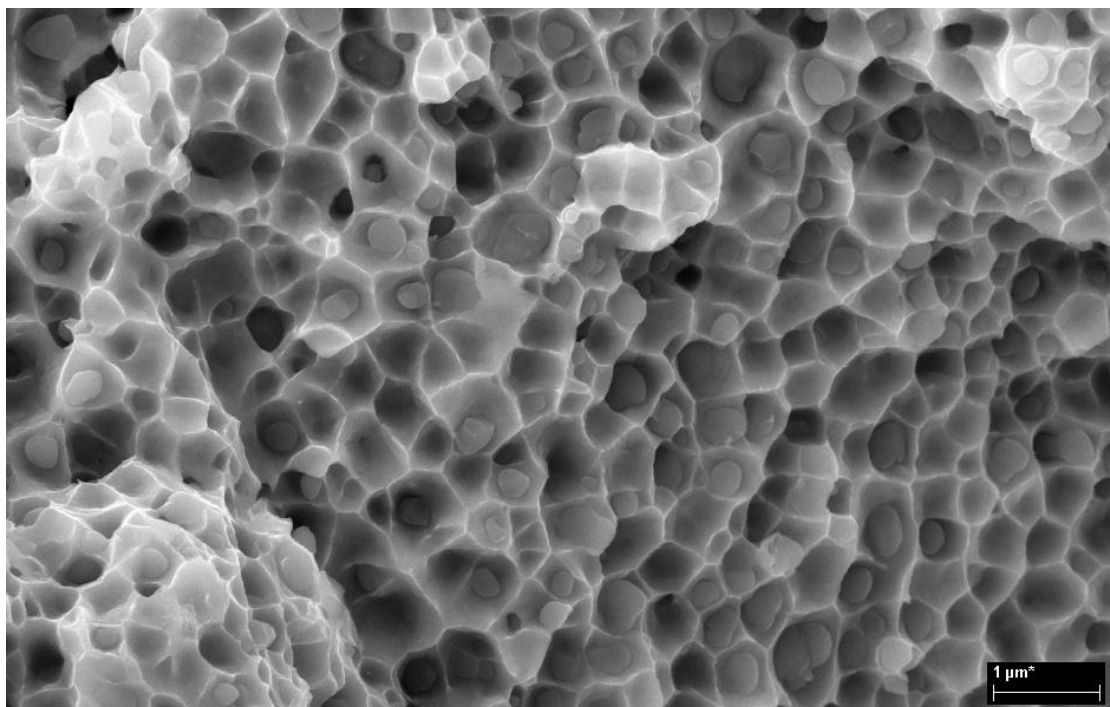
Po tahových zkouškách byla provedena analýza lomových ploch na přístroji Zeiss ULTRA plus. Na obrázcích 6.22 - 6.32 jsou snímky lomových ploch všech slitin G-Tix v pořadí podle obsahu Ti. U každého obrázku se nachází podrobnější popis lomové plochy. V případě slitiny G-Ti0,3 bylo potvrzeno, že za nízkou tažnost může vysoká porozita. Všechny slitiny G-Tix vykazují tvárné, nízko energetické porušení. V jamkách se často nacházejí malé vměstky - oxidy. Větší oxidické částice vykazují křehké porušení. Snímky také potvrzují, že i slitiny G-Ti0,5 a G-Ti0,7 obsahují ve struktuře póry, ty ale nejsou zdaleka tak velké a četné v porovnání se slitinou G-Ti0,3.



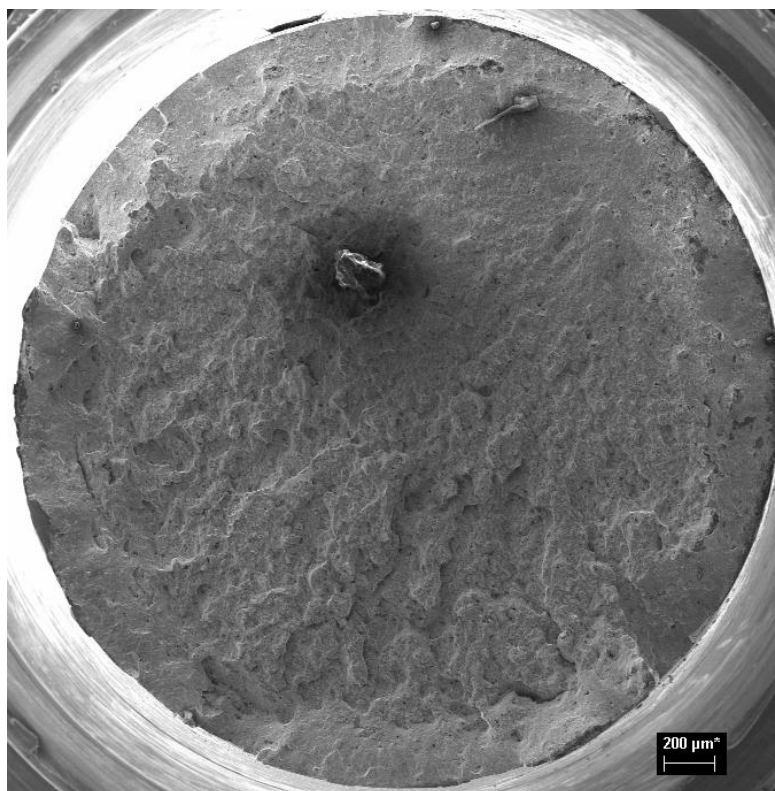
Obrázek 6.22. Lomová plocha slitiny G-Ti_{0,3}, přehledový snímek, zvětšení 25×, sekundární elektrony. Celá lomová plocha vykazuje reliéfní charakter, již při malém zvětšení je patrná vysoká porozita.



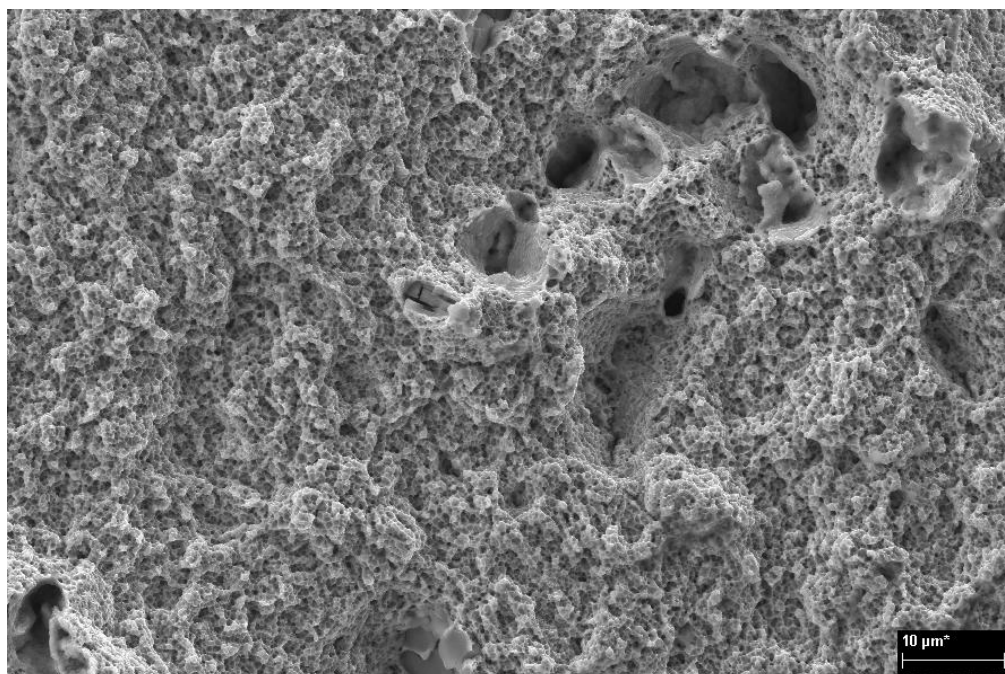
Obrázek 6.23. Lomová plocha slitiny G-Ti_{0,3}, zvětšení 1000×, sekundární elektrony. Tento snímek reprezentuje celou lomovou plochu. Nachází se v ní jak jamky tvárného porušení, tak povrchové oblasti pórů, ve kterých jsou viditelná i zrna.



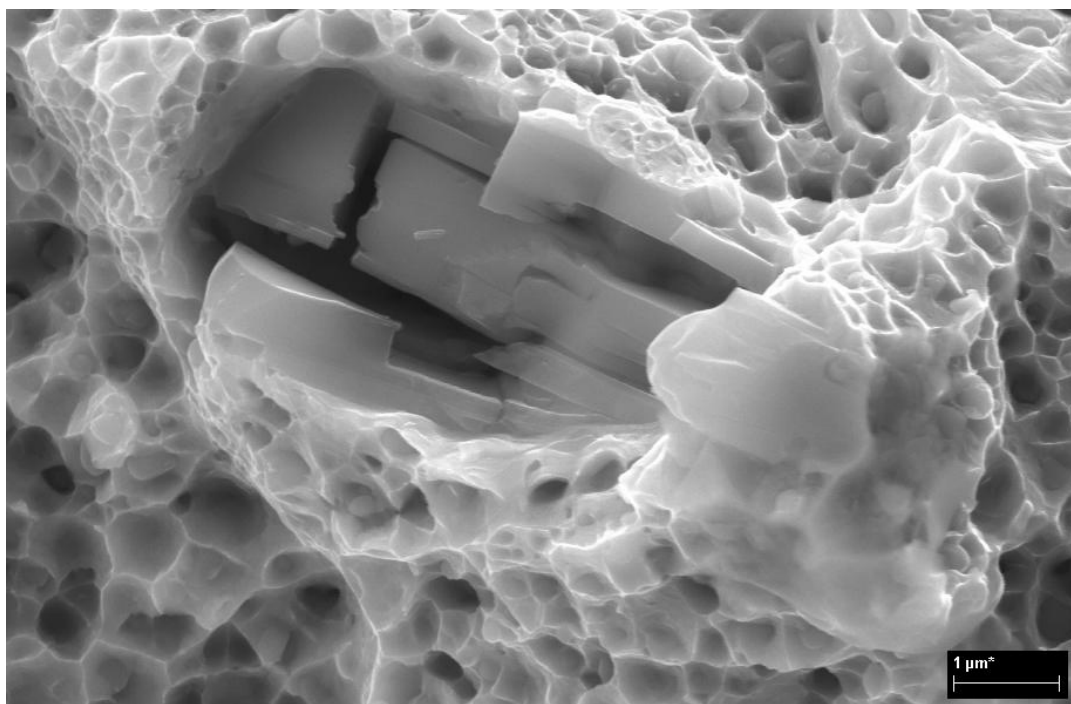
Obrázek 6.24. Detail lomové plochy slitiny G-Ti_{0,3}, zvětšení 10 000×, sekundární elektrony. V tomto detailu jsou dobře viditelné jamky tvárného porušení. V jamkách se nacházejí vměstky - menší oxidy. Velikost jamek je přibližně 550 nm.



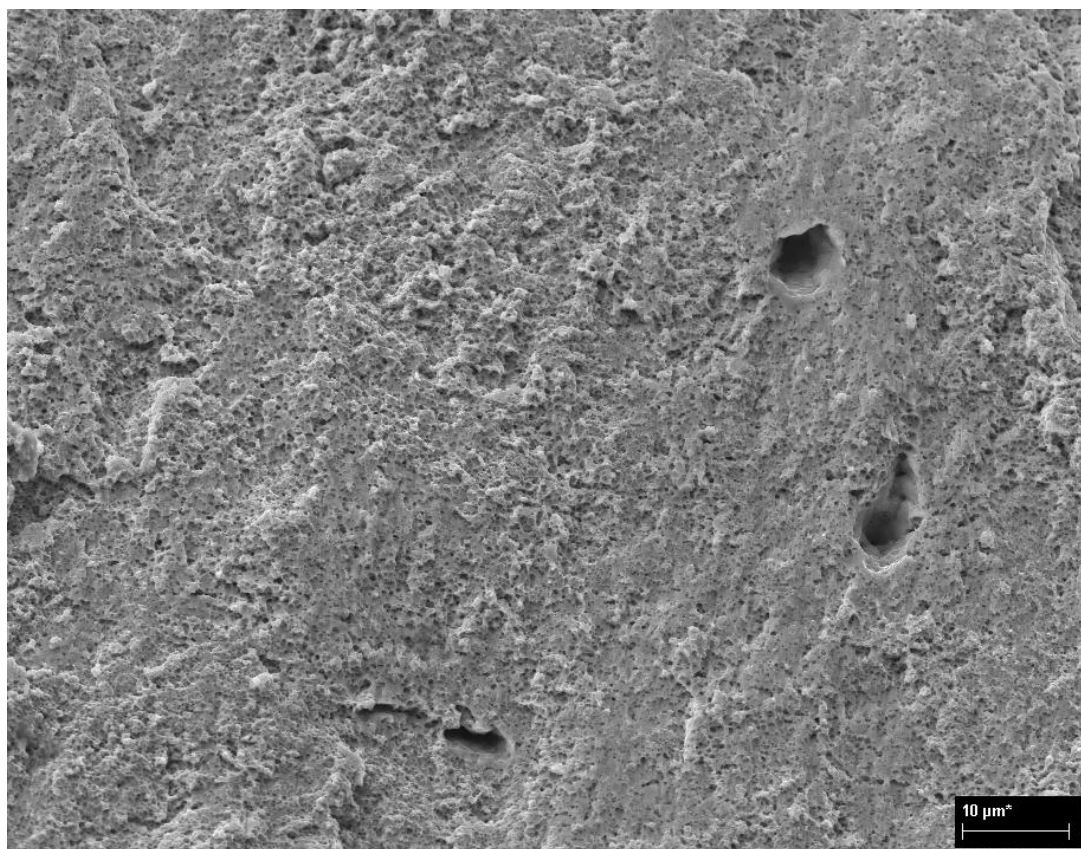
Obrázek 6.25. Lomová plocha slitiny G-Ti0,5, přehledový snímek, zvětšení 25×, sekundární elektrony. Lomová plocha má dvě rozeznatelné oblasti, reliéfní střední oblast a plochou okrajovou oblast. Výrazná částice ve střední části je nečistota.



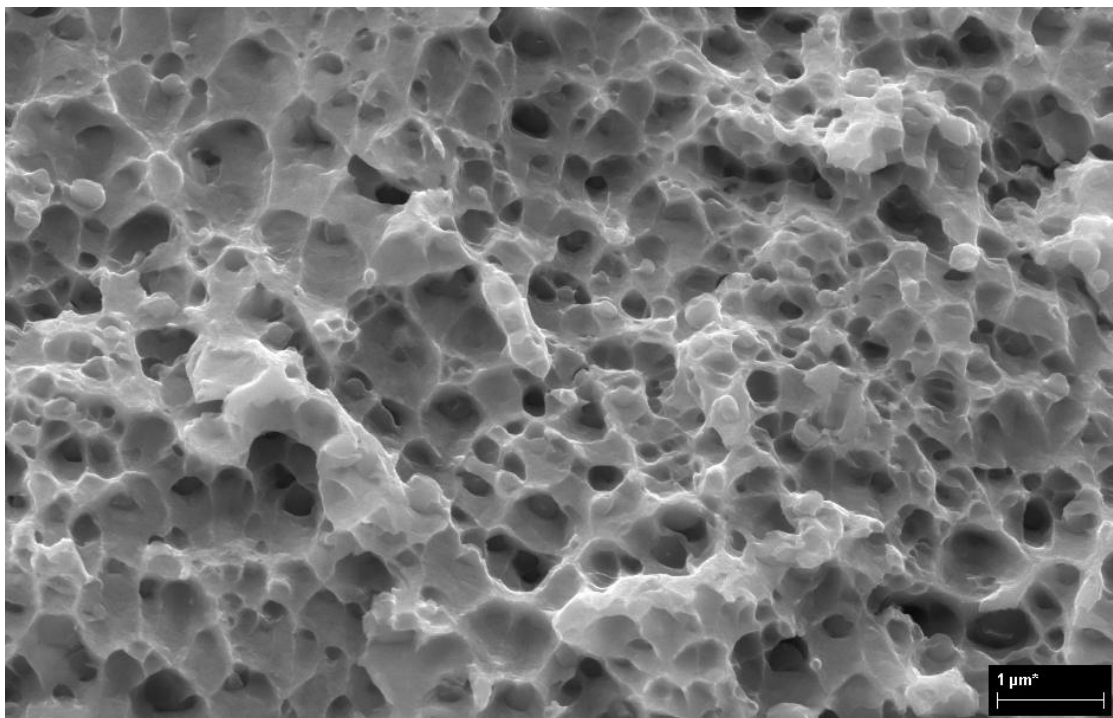
Obrázek 6.26. Lomová plocha slitiny G-Ti0,5, střední oblast, zvětšení 1000×, sekundární elektrony. V oblasti je vidět tvárné porušení a póry (může se také jednat o důlky po větších oxidech, které byly vydroleny).



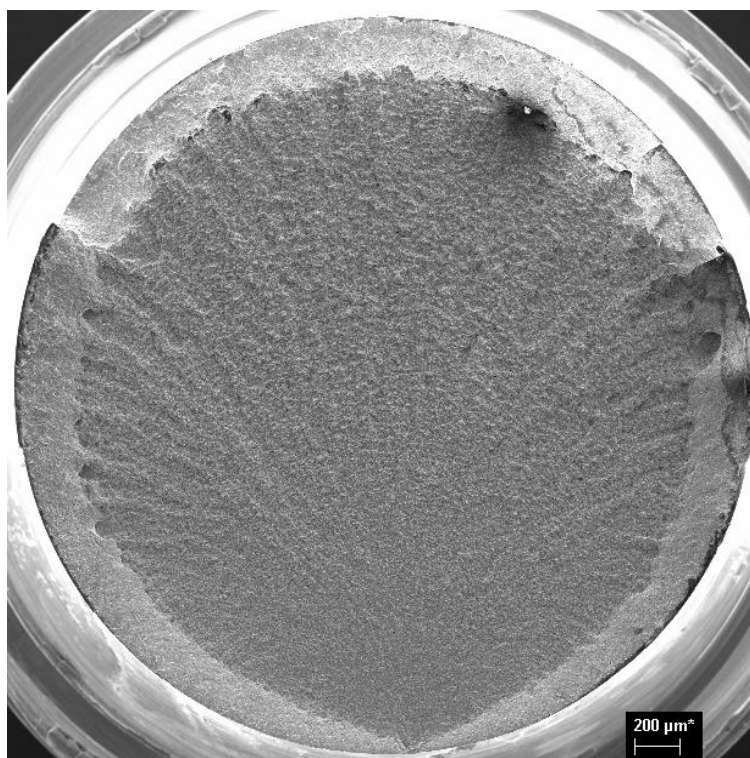
Obrázek 6.27. Detail lomové plochy slitiny G-Ti_{0,5}, střední oblast, zvětšení 10 000×, sekundární elektrony. Zde jsou patrné jamky tvárného porušení a také křehce porušená velká oxidická částice. Menší oxidy jsou opět přítomny v jamkách. Velikost jamek je 300 - 500nm.



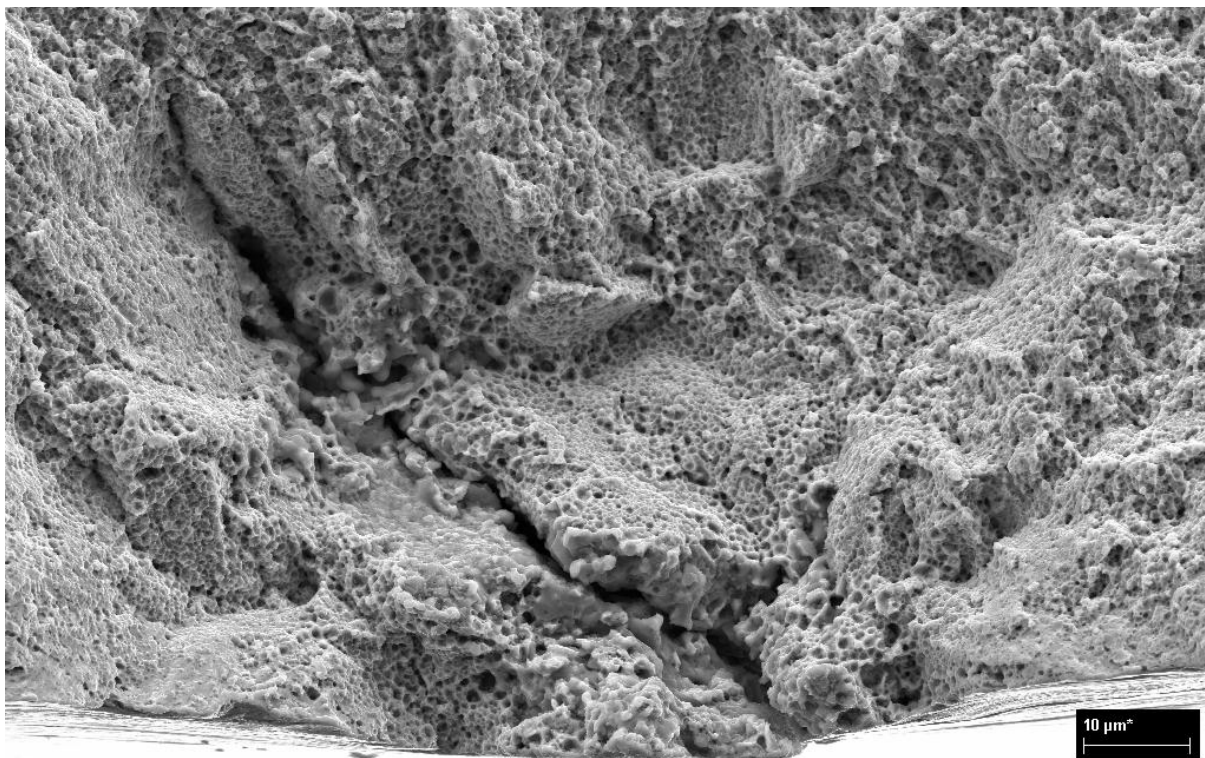
Obrázek 6.28. Lomová plocha slitiny G-Ti_{0,5}, okrajová oblast, zvětšení 1000×, sekundární elektrony. Jamky tvárného porušení jsou v okrajové oblasti méně čitelné.



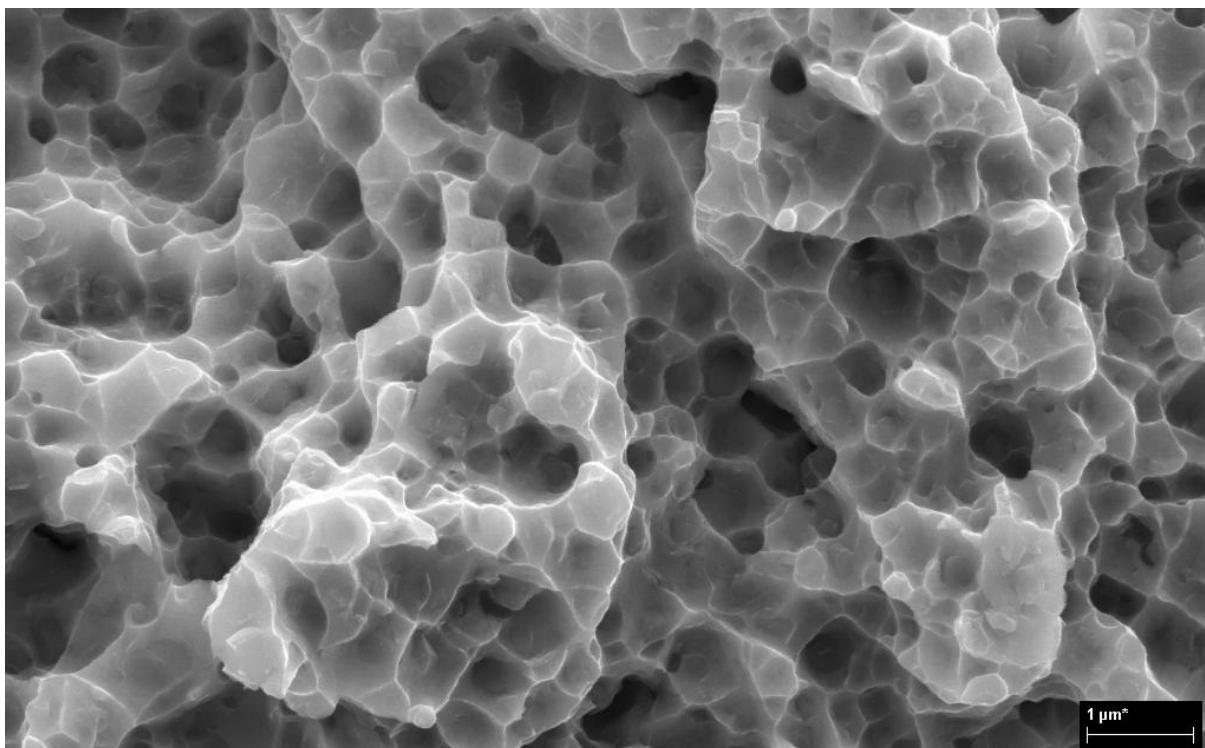
Obrázek 6.29. Detail lomové plochy slitiny G-Ti0,5, okrajová oblast, zvětšení 10 000×, sekundární elektrony. Při tomto zvětšení jsou v okrajové oblasti patrné jamky, některé z nich jsou však více protáhlé, protože se v poslední fázi porušování vzorku na okrajích uplatnil smyk. Stejná morfologie okrajové oblasti platí i pro slitinu G-Ti0,7.



Obrázek 6.30. Lomová plocha slitiny G-Ti0,7, přehledový snímek, zvětšení 25×, sekundární elektrony. Lomová plocha má opět dvě výrazné oblasti, střední a okrajovou. Je zde patrné místo iniciace lomu (dolní část snímku).



Obrázek 6.31. Detail místa iniciace lomu slitiny G-Ti0,7, zvětšení 1000×, sekundární elektrony. Opět jsou vidět jamky tvárného porušení a trhlina, z níž se šířil lom.



Obrázek 6.32. Detail lomové plochy slitiny G-Ti0,7, střední oblast, zvětšení 10 000×, sekundární elektrony. Jsou patrné jamky tvárného porušení o velikosti 450-600nm. V jamkách se nenachází oxidy, tak jako u slitin G-Ti0,3 a G-Ti0,5. V tomto případě se oxidy méně podílejí na tvorbě jamek z důvodu vyšší pevnosti matrice slitiny G-Ti0,7.

7 Diskuse

7.1 Vliv obsahu Ti ve slitinách G-Tix

S rostoucím obsahem Ti ve slitinách G-Tix se zvyšuje mez kluzu a mez pevnosti, snižuje se tažnost. V článku [27] bylo experimentováno se slitinami CoCrFeNiTi_x ($x = 0; 0,3; 0,5$), což je velmi podobné složení jako u slitin G-Tix. Experimenty popsané v tomto článku mohou potvrdit, že vyšší množství Ti vede ke zvýšení meze kluzu, meze pevnosti a snížení tažnosti.

Slitina G-Ti_{0,3} měla sice nejnižší tažnost, ta byla však způsobena vysokou porozitou této slitiny (3,77 % před žiháním, 0,43% po žihání). Porozita slitin G-Ti_{0,5} a G-Ti_{0,7} byla podstatně nižší (pod 0,1 % pro obě slitiny). Pro snížení porozity slitiny G-Ti_{0,3} bylo po slinování provedeno žihání (pro zachování souhlasu výrobního postupu byly žihány všechny slitiny G-Tix). Porozita slitiny G-Ti_{0,3} byla i po žihání relativně vysoká.

Jelikož byl výrobní postup všech slitin stejný včetně žihání, jsou veškeré charakteristiky slitin G-Tix závislé především na obsahu Ti. S vyšším obsahem Ti se zvyšuje: mřížkový parametr matrice, velikost zrna, tvrdost, již zmíněné meze kluzu a pevnosti. Po mechanickém legování byla velikost práškových částic tím vyšší, čím byl obsah Ti nižší.

Tento jev je možné spojit s mechanismem spojování částic během mletí. S klesajícím množstvím Ti, je také nižší tvrdost a vyšší plasticita slitin G-Tix. Vyšší plasticita při mletí vede k intenzivnějšímu spojování částic a tím pádem není možné za stejných podmínek mletí dosáhnout nižší velikosti částic výsledného prášku [22]. Hrubé částice prášku vedly k vysoké porozitě slitiny G-Ti_{0,3} po slinování [24]. Snížení porozity slitiny G-Ti_{0,3} by mohlo být dosaženo úpravou podmínek slinování (zvýšení slinovací teploty, zvýšení aplikovaného tlaku [23][24]), nebo mletí (delší doba mletí, vyšší hmotnostní poměr mlecích elementů vůči prášku [22]).

Ti má výrazně vyšší atomový poloměr, než ostatní prvky ve slitinách G-Tix [27]. V kapitole 2.2 byl popsán vliv deformace mřížky na vlastnosti HEA. Ti svým vysokým atomovým poloměrem způsobuje značnou deformaci mřížky a tím do velké míry zpevňuje matici slitin G-Tix. Parametr δ_r , který charakterizuje deformaci mřížky (kapitola 2.2), je nejvyšší pro slitinu G-Ti_{0,7} (tabulka 6.3).

Podle Hallova-Petchova vztahu (rovnice 7.1) je mez kluzu materiálu dána jednak velikostí zrna a pevností matrice [12]. Deformace mřížky způsobená obsahem Ti zvyšuje σ_0 . Vliv zpevnění důsledkem velikosti zrna by měl být pro všechny slitiny G-Tix velmi podobný, protože se velikosti zrn jednotlivých slitin příliš neliší (1,3 - 2,13 μm). Vliv Ti na zvýšení meze kluzu je proto nezpochybnitelný a nezaměnitelný za vliv jemného zrna.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \times d^{-1/2} \quad 7.1$$

kde: σ_y je mez kluzu (MPa)

σ_0 je mez kluzu monokrystalu

k_y je koeficient zpevnění ($\text{MPa} \times \text{m}^{1/2}$)

d je velikost zrna (m)

7.2 Kontaminace kyslíkem

Hrozba kontaminace kyslíkem je jedním z největších problémů u materiálů vyráběných cestou mechanického legování. I při manipulaci s prášky v inertní atmosféře nebo ve vakuu můžou dojít ke kontaminaci [22].

Všechny slitiny G-Tix byly kontaminovány kyslíkem, následkem čehož struktura obsahovala velké množství oxidů, které ze všech přítomných kovů obsahovaly především Ti. Ke kontaminaci mohlo dojít během manipulace s prášky čistých kovů, v průběhu mletí vlivem nedokonalého napuštění mlecí nádoby inertní atmosférou, nebo také během finální fáze mletí, při kterém byl do mlecí nádoby přidán etanol. Problém kontaminace je podrobně popsán v [22], který zmiňuje, že i při vakuovém mletí může dojít ke kontaminaci zbytkovým kyslíkem. Není vyloučeno, že použité prášky již obsahovaly určité množství oxidů, které se během mletí zakomponovaly do matrice.

Přítomnost O ve slitinách G-Tix má za následek nehomogenitu chemického složení. Nejvyšší afinitu ke kyslíku má Ti, který se koncentruje v oxidech a matrice je tak o tento prvek ochuzena. Oxidy ve struktuře slitin G-Tix se vyskytují ve třech velikostech (kapitola 6.2.2, obrázek 6.11). Hrubé oxidy nejspíše opisují tvar původních práškových částic. Jemnější oxidy se často vyskytují po hranicích zrn, nejspíše se jedná o oxidy, které vznikaly na počátku mletí a byly zamlety hlouběji do práškových částic (kapitola 5.1.1, obrázek 5.3). Nejjemnější z oxidů se nachází uvnitř zrn a nejspíše precipitovaly z přesyceného tuhého roztoku v průběhu chlazení po SPS a žíhání [12]. Podle EDS analýzy (kapitola 6.2.3) se však v matrici stále nachází velké množství Ti a jeho vliv na výsledné vlastnosti je značný.

Oxidy však nemusí být nutně negativním strukturním prvkem, záleží na jejich morfologii. Oxidy ve slitinách G-Tix jsou sférické, velmi jemné a pravděpodobně dobře kohezně spojené s matricí. Během žíhání slitin došlo jen k malému zhrubnutí zrna a to právě díky oxidům, které zhrubnutí bránily. Tyto pevné, tvrdé částice s vhodnou morfologií mohou mít pozitivní efekt na mechanické vlastnosti materiálu [30]. Negativním efektem na vlastnosti materiálu může být snížení tažnosti a lomové houževnatosti. Slitiny G-Ti0,5 a G-Ti0,7 i přes

přítomnost oxidů vykazují solidní tažnost (více než 10% v případě slitiny G-Ti0,5). Hrubnutí samotných oxidů během žíhání je negativním jevem.

Kontaminace kyslíkem a afinitou ke kyslíku je možné využít. Přidáním malého množství prvku s vyšší afinitou ke kyslíku (např. Y), jehož oxidy jsou stabilnější (nižší míra hrubnutí vlivem zvýšené teploty) a strukturně prospěšné, je možné mechanickým legováním vyrobit oxidačně disperzně zpevněnou HEA s dobrými vlastnostmi [31].

7.3 Možnost přítomnosti intermetalických fází

Prvky Ti a Ni mají hodnotu $|\Delta H_{sluč}| = 35 \text{ kJ/mol}$, což je nejvyšší hodnota ze všech atomových párů ve slitinách G-Ti_x, následovaná $|\Delta H_{sluč}| = 27 \text{ kJ/mol}$ pro Ti a Co [27]. Proto bylo očekáváno, že se ve slitinách budou nacházet intermetalické fáze, konkrétně NiTi nebo Ni₃Ti. XRD analýza však žádné intermetalické fáze neodhalila. Na obrázcích v kapitole 6.2.2 jsou však regiony uvnitř zrn s velmi jemnými částicemi, které byly označovány za oxidy. Je možné, že se v těchto regionech nachází intermetalické fáze. Jejich objem je však velmi nízký a nezjistitelný použitými metodami (XRD). Pro přesnější charakterizaci struktury a fází by bylo za potřebí transmisní elektronové mikroskopie.

V [28] byla pomocí XRD zaznamenána fáze Ni₃Ti ve slitině Co_{1,5}Cr₁Fe₁Ni_{1,5}Ti_{0,5}Mo_{0,1} vyrobené metodou selektivního tavení elektronovým svazkem. Tato slitina má téměř stejné složení, jako slitina G-Ti0,5, rozdílem je obsah Mo. Fáze Ni₃Ti se nacházela pouze ve vzorcích bez tepelného zpracování, vzorky které prošly žíháním 1 120 °C tuto fázi již neobsahovaly.

Pozorování v [28] se shoduje s tvrzením v kapitole 6.2.4, ve které byl zaznamenán nárůst mřížkového parametru FCC fáze slitin G-Ti_x vlivem možného rozpuštění malého množství intermetalických fází, kterým došlo k obohacení matrice o Ti. Slitiny G-Ti_x bychom mohli srovnávat i se slitinami z [27]. V tomto článku bylo experimentováno se slitinami CoCrFeNiTi_x (x = 0; 0,3; 0,5) vyrobenými obloukovým tavením v inertní atmosféře. U všech těchto slitin byl zaznamenán vyšší objem různých fází a regionů ochuzených/obohacených o prvky Co, Ti a Ni. Velikost zrna těchto slitin byla 300 - 500 μm a fáze byly studovány s využitím transmisní elektronové mikroskopie.

Přítomnost fáze Ni₃Ti byla pomocí transmisní elektronové mikroskopie zaznamenána ve slitině Co_{1,5}Cr₁Fe₁Ni₁Ti_{0,5} (totožné složení jako G-Ti0,5) [32].

Fáze Ni₃Ti je prospěšná (při vhodné morfologii) pro niklové super slitiny, které mají excelentní creepové vlastnosti. HEA které ve své struktuře mohou obsahovat tuto fázi jsou kandidátem pro další studium a nabízejí potenciál pro vysokoteplotní aplikace [7].

7.4 Vliv žíhání

Žíhání slitin G-Tix vedlo k mírnému zhrubnutí zrna (hrubnutí bylo omezeno přítomností oxidů ve struktuře) a hrubnutí oxidů. Došlo také ke snížení tvrdosti. Toto snížení bylo méně výrazné s rostoucím množstvím Ti. Pokud se ve struktuře nacházely intermetalické fáze obsahující Ti, došlo k jejich rozpuštění. Toto tvrzení je založeno na vzrůstu mřížkového parametru po žíhání (kapitola 6.2.4).

7.5 Porovnání vlastností slitin G-Tix s jinými materiály

Podle tahových zkoušek slitin G-Tix může být odvozeno, že zvyšující se obsah Ti zvyšuje mez kluzu a mez pevnosti, za snížení tažnosti. Slitina G-Ti_{0,3} měla sice tažnost nejvyšší, což je ale možné vysvětlit její vysokou porozitou.

Analýza lomových ploch slitin G-Tix odhalila velmi jemné a mělké jamky nízkoenergetického tvárného porušení. V jamkách se u slitin G-Ti_{0,3} a G-Ti_{0,5} nacházely malé oxidy, které působily jako zárodky. U slitiny G-Ti_{0,7} se v jamkách oxidy nenacházely, což může být způsobeno vyšší pevností matrice. Relativně vysoká tažnost a tvárný lom může být spojen s relativně dobrou houževnatostí. Toto tvrzení by však muselo být ověřeno zkouškami lomové a vrubové houževnatosti [12].

Pro srovnání mechanických vlastností slitin G-Tix může být použit článek [27] a slitiny CoCrFeNiTi_x ($x = 0; 0,3; 0,5$), [28] a slitina Co_{1,5}Cr₁Fe₁Ni_{1,5}Ti_{0,5}Mo_{0,1}, [32] a slitina Co_{1,5}Cr₁Fe₁Ni₁Ti_{0,5}. Srovnání vlastností se nachází v tabulce 7.1, která obsahuje i komerčně vyráběné slitiny.

Materiál	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	ε lomu	Zdroj
G-Ti _{0,3}	781,5	845	4,395		Tato práce
G-Ti _{0,5}	930,5	1199	11,93		Tato práce
G-Ti _{0,7}	1281,5	1618,5	8,185		Tato práce
Co _{1,5} Cr ₁ Fe ₁ Ni ₁ Ti _{0,5} (po SPS)	1289	1569	6,15		[32]
Co _{1,5} Cr ₁ Fe ₁ Ni ₁ Ti _{0,5} (po žíhání na 1100 °C/48h)	1048	1467	14,43		[32]
Co _{1,5} Cr ₁ Fe ₁ Ni _{1,5} Ti _{0,5} Mo _{0,1}	900	1325		0,18	[28]
CoCrFeNiTi ₀ *	136	871		0,75	[27]
CoCrFeNiTi _{0,3} *	648	1529		0,6	[27]
CoCrFeNiTi _{0,5} *	898	1502		0,2	[27]
X 7 CrNiAl 17-7	1150	1300	12		[29]
SANDVIK 316LVM	800	1100	12		[29]
X 10 CrNi 18-8	1150	1300	15		[29]

Tabulka 7.1. Srovnání mechanických vlastností a tažnosti slitin G-Tix s HEA o podobném složení a s ocelmi (X 7 CrNiAl 17-7 - precipitačně vytvrzená chrom niklová austenitická ocel, SANDVIK 316LVM - austeniticko feritická ocel, X 10 CrNi 18-8 - austenitická ocel ve stavu po válcování za studena). *Vlastnosti slitin CoCrFeNiTi_x byly měřeny v tlaku.

Mechanické vlastnosti slitin G-Tix jsou srovnatelné i s komerčně vyráběnými materiály a to díky pevné matici (která je typická pro HEA), disperzi jemných oxidů, a jemnému zrně (což je typické pro materiály vyráběné mechanickým legováním [22] a slinování metodou SPS [23][24]).

8 Závěr

V rámci této práce byly připraveny 3 slitiny s vysokou entropií o chemickém složení $\text{Co}_{1,5}\text{Cr}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_{1,5}\text{Ti}_x$ ($x = 0,3; 0,5, 0,7$). Veškeré výrobní postupy (mechanické legování, slinování prášku, žíhání slinutých vzorků) byly stejné pro všechny 3 slitiny, všechny rozdíly v měřených parametrech jsou tedy závislé na měnícím se obsahu Ti ve slitinách.

V průběhu mechanického legování bohužel došlo ke kontaminaci kyslíkem, což vedlo k vysokému množství oxidů ve struktuře. Vzhledem ke sférickému tvaru oxidů a jejich průměrné velikosti mezi 150 - 200 nm však oxidy nejsou zcela negativním strukturním defektem. V oxidech se nacházel především Ti, který má ze všech přítomných prvků nejvyšší afinitu ke kyslíku, ostatní kovy se v oxidech nacházely ve velmi malém množství (v porovnání s Ti). Průměrná velikost zrna všech slitin je mezi 1 - 2,5 μm a to i po žíhání vzorků. Nízkou míru hrubnutí můžeme připsat přítomnosti oxidů, které do velké míry bránily hrubnutí zrna.

Sledovanými parametry byly: homogenita chemického složení (EDS), porozita (světelná mikroskopie), velikost zrn a oxidů (elektronová mikroskopie), charakter fází (XRD), tvrdost, mechanické a deformační vlastnosti (tahové zkoušky), morfologie lomových ploch vzorků po tahových zkouškách (elektronová mikroskopie).

Chemické složení bylo rovnoměrné ve všech fázích výroby vzorků (prášek, slinuté vzorky, vyžíhané vzorky) s výjimkou kyslíku a titanu. XRD analýzou bylo potvrzeno, že struktura slitin byla tvořena FCC fází a oxidy. FCC fáze byla ochuzena o Ti, který se koncentroval v oxidech a jejich okolí.

Se vzrůstajícím množstvím Ti ve slitinách se zvyšuje tvrdost, mez kluzu, mez pevnosti, zároveň se však snižuje plasticita. Snížení plasticity je pozorováno díky slitinám G-Ti0,5 a G-Ti0,7. Slitina G-Ti0,3 měla mít podle předpokladů nejvyšší tažnost, vlivem vysoké porozity této slitiny však vykazuje tažnost nejnižší. Nejvyšší hodnoty tažnosti byly naměřeny v případě slitiny G-Ti0,5, kde oba testované vzorky dosáhly tažnosti více než 10%.

Fraktografie lomových ploch prokázala, že lomy všech slitin byly tvárné. V jamkách tvárného porušení se často nacházely vměstky - drobnější oxidy. Hrubší oxidy ve struktuře se porušovaly křehkým lomem. V případě slitiny G-Ti0,3 bylo zaznamenáno velké množství oblastí, kde se vedle tvárně porušené plochy nacházel pór, což dokazuje, že nízká plasticita této slitiny je způsobena právě vysokou porozitou.

Zdroje

- [1] YEH, J.W. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales De Chimie – Science des Matériaux* 2006, 31, 633-648.
- [2] MIRACLE, D.B., SENKOV, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* 2017, 122, 448-511.
- [3] CANTOR, B., CHANG, I.T.H., KNIGHT, P., VINCENT, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A* 2004, 375-377, 213-218.
- [4] CANTOR, B. Multicomponent and High Entropy Alloys. *Entropy* 2014, 16, 4749-4768.
- [5] YEH, J.W., CHEN, S.K., LIN, S.J., GAN, J.Y., CHIN, T.S., SHUN, T.T., TSAU, C.H., CHANG, S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials* 2004, 6(5), 299-303.
- [6] LU, Z.P., WANG, H., CHEN, M.W., BAKER, I., YEH, Y.W., LIU, C.T., NIED, T.G. An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop. *Intermetallics* 2015, 66, 67-76.
- [7] CHEN, J., THOU, X., WANG, W., LIU, B., LV, Y., YANG, W., XU, D., LIU, Y. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties. *Journal of Alloys and Compounds* 2018, 760, 15-30.
- [8] MURTY, B.S., YEH, J.W., RANGANATHAN, S. High-Entropy Alloys. 2014. ISBN: 978-0-12-800251-3.
- [9] GAO, M.C., YEH, J.W., LIAW, P.K., ZHANG, Y. High-entropy alloys. New York, NY: Springer Science+Business Media, 2016. ISBN 978-3-319-27011-1.
- [10] GORSSE, S., COUZINIE, J.P., MIRACLE, D.B. From high-entropy alloys to complex concentrated alloys. *C. R. Physique* 2018, 19, 721–736.
- [11] MIRACLE, D.B., MILLER, J.D., SENKOV, O.N., WOODWARD, C., UCHIC, M.D., TILEY, J. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy* 2014, 16, 494-525.
- [12] PTÁČEK, L. Nauka o materiálu I. Vydání druhé, Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. ISBN 80-7204-283-1.
- [13] YANG, X., ZHANG, Y.X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics* 2012, 132, 233–238.
- [14] TSAI, M.H., YEH, J.W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters* 2014, 2-3, 107-123. DOI: 10.1080/21663831.2014.912690.

- [15] TSAI, K.Y., TSAI, M.H., YEH, J.W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia* 2013, 61, 4887–4897.
- [16] OTTO., F., DLOUHY, A., SOMSEN, Ch., BEI, H., EGGELER, G., GEORGE, E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia* 2013, 61, 5743–5755.
- [17] WU, C.L., ZHANG, S., ZHANG, C.H., DONG, S.Y. Phase evolution and properties in laser surface alloying of FeCoCrAlCuNi high-entropy alloy on copper substrate. *Surface & Coatings Technology* 2017, 315, 368–376.
- [18] PTÁČEK, L. Nauka o materiálu II. Vydání druhé, Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. ISBN 80-7204-248-3.
- [19] DAOUD, H.M., MANZONI, A.M., WANDERKA, N., GLATZEL, U.. High-Temperature Tensile Strength of Al10Co25Cr8Fe15Ni36Ti6 Compositionally Complex Alloy (High-Entropy Alloy). *JOM* 2015, 67 (10), 2271-2277. DOI: 10.1007/s11837-015-1484-7.
- [20] SENKOV, O.N., WILKS, G.B., SCOTT, J.M., MIRACLE., D.B. Mechanical properties of Nb25Mo25Ta25W25 and V20Nb20Mo20Ta20W20 refractory high entropy alloys. *Intermetallics* 2011, 19, 698-706.
- [21] JANG, M.J., KWAK, H., LEE, Y.W., JEONG, Y., CHOI, J., JO, Y.H., CHOI, W., SUNG, H.J., YOON, E.Y., PRAVEEN, S., LEE, S., LEE, B., AAL, M.I.A.E., KIM, H.S. Plastic Deformation Behavior of 40Fe–25Ni–15Cr–10Co–10V High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications. *Metals and Materials International* 2019, 25(2), 277-284.
- [22] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* [online]. 2001, 46(1-2), 1-184 [cit. 2018-11-08]. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000109>
- [23] CINERT, J. Study of Mechanisms of the Spark Plasma Sintering Technique. Doctoral Thesis, Czech Technical University in Prague, Faculty of Electrical Engineering, Department of Electrotechnology. Prague 2018.
- [24] MUNIR, Z.A., ANSLEMI-TAMBURINI, U., OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science* 2006, 41(3), 763-777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2. ISSN 0022-2461.
- [25] KU Leuven, Advanced Ceramics and Powder Metallurgy [online]. ©2019 [cit. 15.4.2019]. Dostupné z: <https://www.mtm.kuleuven.be/Onderzoek/Ceramics/research/sintering/spark-plasma>

- [26] CHAKRABORTY, S., MALLICK, A.R., DEBNATH, D., DAS, P.K. Densification, mechanical and tribological properties of ZrB₂ by SPS: Effect of pulsed current. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015, 48, 150–156.
- [27] SHUT, T.T., CHANG, L.Y., SHIU, M.H. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi_x alloys. *Materials Science & Engineering A* 2012, 556, 170–174.
- [28] FUJIEDA, T., SHIRATORI, H., KUWABARA, K., HIROTA, M., KATO, T., YAMANAKA, K., KOIZUMI, Y., CHIBA, A., WATANABE, S. CoCrFeNiTi-based high-entropy alloy with superior tensile strength and corrosion resistance achieved by a combination of additive manufacturing using selective electron beam melting and solution treatment. *Materials Letters* 2017, 189, 148–151.
- [29] Sandvik Materials Technology [online]. ©2019 [cit. 21.5.2019]. Dostupné z: <https://www.materials.sandvik.cz>
- [30] MORAVCIK, I., CIZEK, J., KOVACOVA, Z., NEJEZCHLEBOVA, J., KITZMANTEL, M., NEUBAUER, E., KUBENA, I., HORNIK, V., DLOUHY, I. Mechanical and microstructural characterization of powder metallurgy CoCrNi medium entropy alloy. *Materials Science & Engineering* 2017, 701, 370–380.
- [31] HADRABA, H., CHLUP, Z., DLOUHY, A., DOBES, F., ROUPCOVA, P., VILEMOVA, M., MATEJICEK, J. Oxide dispersion strengthened CoCrFeNiMn high-entropy alloy. *Materials Science & Engineering* 2017, 689, 252–256.
- [32] MORAVCIK, I., GOUVEA, L., HORNIK, V., KOVACOVA, Z., KITZMANTEL, M., NEUBAUER, E., DLOUHY, I. Synergic strengthening by oxide and coherent precipitate dispersions in high-entropy alloy prepared by powder metallurgy. *Scripta Materialia* 2018, 157, 24–29.